This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

135.61

Bound

1906

Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

JOHN AMORY LOWELL,

(Class of 1815).

This fund is $20,000, and of its income three quarters shall be spent for books and one quarter be added to the principal.

SCIENCE CENTER LIBRARY

HE CHEMICAL

CHEMISCHES CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

77. JAHRGANG (5. FOLGE. 10. JAHRGANG) 1906. I.

ZWEITES QUARTAL. APRIL BIS JUNI.
SEITE 1129—1916.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1906.

135.61

SCIENCE CENTER LIBRARY

77'
II
Chem

Nr. 14. **1906. Bd. 1.**
S. 1129—1212. 4. April.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. C. NEUBERG in Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr P. RONA in Berlin. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Anorganische Chemie.

Organische Chemie.

Physiologische Chemie.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 14. 4. April.

HARVARD COLLEGE LIBRARY APR 18 1906 CAMBRIDGE, MASS.

Apparate.

H. Morstatt, *Ein neuer Perkolator.* Vf. beschreibt einen Perkolator, der den Vorzug hat, das Abnehmen des Flüssigkeitsbehälters und die dadurch bedingte erneute Einstellung der Glasröhre auf die richtige Länge beim Nachfüllen von Lösungsmitteln zu vermeiden. Das gelingt auf die Weise, daſs der Flüssigkeitsbehälter oben eine mit Glasstopfen verschlieſsbare Öffnung, am unteren Hals einen Glashahn trägt. — Der Flüssigkeitsbehälter allein kann als Scheidetrichter, sowie zum Filtrieren leicht flüchtiger Fll. Verwendung finden, man legt dazu auf den Trichter einen durchbohrten Deckel auf, durch dessen Öffnung die Glasröhre die Fl. zuflieſsen läſst. — DRGM. (Apoth.-Ztg. **21**. 206. 14/3.) Bloch.

P. H. Eykman, *Schutzvorrichtung für die Kauffmannsche Luftpumpe.* Für Luftpumpen, die vor plötzlichem Lufteintritt geschützt werden müssen, konstruiert Vf. eine einfache Schutzvorrichtung (zu beziehen von Franz Müller, Bonn). Ein Glasrohr verengt sich konisch; in die Verengung ist ein konisches Glasventil, das ca. 1 mm Beweglichkeit hat (von der Form eines Kiebitzeies) eingeschliffen. Es ruht, wenn es nicht vom Luftstrom an den Schliff gepreſst wird, auf einem in das Rohr eingeschmolzenen kleinen Cylinder, der ein kleines Loch trägt, durch das die beiden Teile der Leitung kommunizieren. So ist der Weg für einen schwachen Luftstrom frei, ein starker hebt das Ventil und schlieſst den Weg fast vollständig ab. Ist der Druckausgleich erfolgt, so fällt das Ventil zurück. (Ann. der Physik [4] **19**. 645—46. 2/3. [Jan.] Scheveningen.) W. A. Roth-Berlin.

E. Küster, *Eine neue Saugvorrichtung für Pipetten zur genauen Abmessung kleinster Flüssigkeitsmengen.* Das Ansaugen von giftigen, infektiösen u. dgl. Fll. mit dem Munde oder durch Gummiballons in Kapillarpipetten bietet gewisse Gefahren, bezw. Nachteile. Vf. sucht diese zu umgehen, indem er einen Pipettenaufsatz konstruiert hat, der in einem Messingcylinder besteht, an dessen unterem Ende die Kapillarpipette mit einer Gummidichtung und Verschraubung luftdicht befestigt ist. In dem Cylinder bewegt sich ein eingeschliffener Metallkolben, dessen Kolbenführungsstange durch eine Schraube und zwischengelegten Federring mit einer Metallhülse verbunden ist, die in einem steilen Schraubengewinde auf und nieder bewegt werden kann. Letzteres ist auf der Auſsenseite des Messingcylinders angebracht und gestattet eine groſse Hubhöhe. Durch mehr oder minder starkes Anziehen der Schraube kann der Gang des Kolbens geregelt werden. Wird die Schraube nur wenig gelockert, so läſst die Kompression der Gummiringdichtung nach, u. die Pipette kann durch eine neue ersetzt werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **40**. I. Abt. 270—71. Freiburg i. Br. Hyg. Inst. d. Univ.) Proskauer.

Edward French, *Vorrichtung zum Bürettenfüllen* (Fig. 34). Die Vorrichtung, mit welcher gewöhnliche Büretten sich selbst füllen, enthält ein T-Rohr, das mittels

Stopfens in die Bürette eingesetzt ist. Durch das T-Rohr geht eine engere Röhre *A*, die aus einem weiteren Rohre ausgezogen und bei *B* mit dem T-Rohre verschmolzen ist; das enge Rohr *A* ist unten gebogen und so abgeschnitten, dafs das Ende gerade die Wand der Bürette berührt. Durch Kautschukschlauch *C* ist Verbindung mit dem Ausflufsrohr der Vorratsflasche hergestellt. Wird Quetschhahn *C* geöffnet, so fliefst Normallsg. in die Bürette, mitgerissene Luft entweicht durch den Seitenansatz des T-Rohres. Dieser wird bei Nichtgebrauch mit Gummischlauch u. Glasstab oder Stopfen verschlossen. — Zu beziehen von BAIRD & TATLOCK, Glasgow. (Chem. News **93**. 71—72. 16/2. Paisley. Chem. Lab. of the Techn. Coll.) BLOCH.

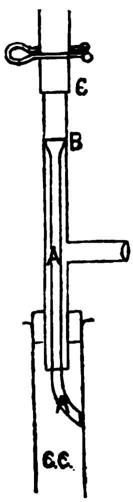


Fig. 34.

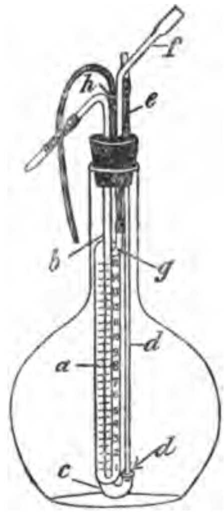


Fig. 35.

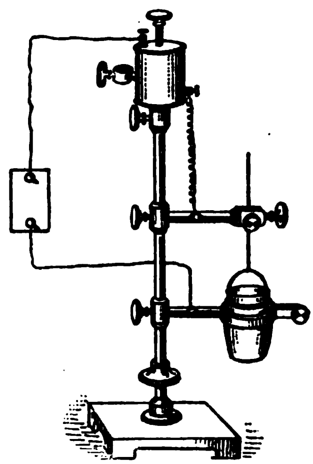


Fig. 36.

J. W. Hogarth, *Notiz über eine kombinierte Waschflasche und Pipette* (Fig. 35). Dient zum Messen eines zum Auswaschen, bezw. Lösen eines Nd. bestimmten Volumens Fl. *a* aus dünnem Glas ist 13,3 cm lang, 1,4 cm weit und ist geteilt; *b* hat 5 mm Durchmesser, mifst 13,3 mm von der oberen Vereinigungsstelle mit *a* zum Boden, wo sie in *c* übergeht; *g* ist an *a* angeschmolzen und durch harten Gummischlauch mit dem unteren Ende von *f* verbunden. Zum Gebrauch wird Stab *d* wenig gehoben, der wasserdichte Abschlufs bei *d'* dadurch aufgehoben, u. Luft wird dann durch *h* eingeblasen, bis die Fl. in *a* den gewünschten Stand hat, dann wird *d* niedergelassen (automatisch durch *e*). Diese Fl. fliefst durch Einblasen bei *f* heraus; fällt sie in *a* bis zur gebogenen Röhre *c*, so ist ihre Menge zu gering, um über *b* gedrückt zu werden. — Der App., von 15 ccm Kapazität, liefert innerhalb dieser Grenze jedes gewünschte Volumen bis auf $\pm {}^1/_5$ ccm genau. (Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of N. S. Wales **38**. 418; Chem. News **93**. 71. 16/2.) BLOCH.

G. Pascalis, *Ein neues System eines Rheostaten für Elektroanalysen.* Die neue Einrichtung (Fig. 36), in Gemeinschaft mit **Grésy** konstruiert, zeigt in mehrfacher Hinsicht Vorzüge gegenüber den Metalldrahtwiderständen. Ihr Volumen ist ihnen gegenüber stark reduziert; sie besteht aus einem Cylinder von 50—60 mm Durchmesser u. 80—100 mm Höhe, ist gegenüber den in der Atmosphäre sich findenden

Dämpfen durch eine Hülle geschützt und bietet ihnen nur eine äufsere Oberfläche aus Holz oder Metalloxyd u. zweier Klemmschrauben dar. Die Regelung der Stromstärke (von 0—1 Amp. zu $^1/_{10}$ A.) unter einer Spannung von 4—6 Volt erfolgt durch Drehung einer Ebonitschraube. Der *Widerstand* kann an der Spitze eines Elektrolysiergestelles angebracht werden. (Mon. scient. [4] **20.** I. 168. März.) Bloch.

H. Sieveking, *Über einen neuen Apparat zur Bestimmung der Radioaktivität von Thermalquellen.* Berichtigung eines in der Physikalischen Ztschr. **6.** 700 stehen gebliebenen Druckfehlers, der die Dimensionen und damit die Kapazität des App. fälschte. (Cf. Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **20.** 159; C. **1905.** II. 942.) (Physikalische Ztschr. **7.** 208. 15/3. [14/2.] Karlsruhe.) W. A. Roth-Berlin.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Zd. H. Skraup, *Konstitution und Synthese chemischer Verbindungen.* (Vortrag vor dem österr. Ingenieur- und Architektenverein.) Die wichtigsten theoretischen Fortschritte in der Chemie in den letzten Jahren sind auf chemisch-physikalischem Gebiet gemacht worden. Die Zusammenfassung vieler u. weit auseinander liegender Einzelheiten in wenigen Formeln ist ein aufserordentlich grofser Gewinn, aber völlige Erkenntnis eines Vorganges kann doch erst dann erreicht werden, wenn eine Erklärung für die stoffliche Verschiedenheit, eine *Konstitutionslehre,* gefunden ist. Eine solche mufste, damit die physikalisch-chemische Forschung ihre heutige Höhe erreichte, notwendigerweise der letzteren vorausgehen oder müfste durch sie begründet werden. Redner bespricht die chemische *Formel,* welche nur als erledigt angesehen wird, wenn eine Synthese sie bestätigt. Die Synthese ist manchmal sehr kompliziert, deshalb dürfte kaum durch eine grundlegende Theorie jemals eine wesentliche Vereinfachung der Formeln erzielt werden können. Selbst wenn noch mehr Elemente in andere umwandelbar wären, wie Radium in Helium, würden unsere Ansichten über die Konstitution nur erweitert und vertieft, nicht geändert werden, da jedes Element unter bestimmten Bedingungen sich so verhält, als wenn es nicht umwandelbar wäre. Die Atomtheorie dürfte zur Erklärung mancher Tatsachen kaum durch eine andere ersetzt werden können. Redner bespricht dann die Aufstellung von bestimmten Typen, die Erforschung der räumlichen Anordnung, den Valenzwechsel, die Tautomerie, die Methodik der organischen Synthese, das Problem der Erforschung des Eiweifses und bezeichnet als die wichtigste Synthese der nahen Zukunft die Gewinnung von verwertbarem Stickstoff aus Luft. Die physikalische Chemie dürfte mit der älteren Lehre wohl mehr und mehr zusammenfliefsen, so dafs später Gleichgewichtsbestst. und Geschwindigkeitsmessungen nicht seltener vorkommen werden als Konstitutionsbestst. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9.** 32—34. 1/2. [15/1.* Wien.] Graz.) Bloch.

H. Landolt, *Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper.* Zweite Mitteilung. Die früheren Verss. des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 1820; Z. f. physik. Ch. **12.** 1; C. **93.** II. 315) sowie die Verss. anderer Forscher werden rekapituliert und diskutiert. Vf. und Heydweiller fanden vorwiegend Gewichtsverminderungen. Eine Veränderung der Masse könnte durch Teilnahme des Äthers an der Rk., durch Auftreten oder Verschwinden von Elektronen oder durch Disgregation von Atomen infolge der Heftigkeit der Rk. verursacht werden. Vf. arbeitet mit einer neuen Wage. Als gröfster Fehler, der dem ganzen Verf. einschliefslich der Wägung anhaftet, errechnet sich weniger als 0,03 mg. Vf. verwendet Gefäfse der alten Form und solche, die zwei

Becher ineinander enthalten und von einem DEWARschen Mantel umgeben sind, sowie Quarzgefäfse von der alten ∩-Form. Die Volumina je zweier Gefäfse werden bis auf ca. 0,04 ccm gleich gemacht. Die neue RUEPPRECHTsche Wage wird beschrieben. Die Rkk. werden langsam in Gang gesetzt, so dafs keine erhebliche Wärmetönung auftreten konnte. Durch besondere Verss. wird gezeigt, dafs selbst stärkere Erwärmungen ohne Einflufs auf die Gewichtskonstanz sind. Auch die bei den Rkk. auftretenden Druckänderungen bleiben, wie gezeigt wird, ohne Einflufs. Blinde Verss. (Gefäfse mit nicht reagierenden Füllungen ebenso behandelt, wie die späteren) zeigen, dafs die Versuchsfehler höchstens $\pm 0{,}03$ mg betragen. Folgende Rkk. werden untersucht: 1. Umsetzung von Silbersulfat u. Ferrosulfat (meist Gewichtsabnahmen, die die Versuchsfehler übersteigen, im Mittel 0,3 mg pro 100 g Ag). 2. $Fe + CuSO_4 = Cu + FeSO_4$. In neutraler und alkal. Lsg. keine sichere Veränderung. 3. Gold- + Eisenchlorid. Keine Änderung. 4. Jodsäure u. Jodwasserstoff. Stets Gewichtsverminderung, fast immer die Versuchsfehler überschreitend. 5. Jod und Natriumsulfit. Sehr kleine Gewichtsabnahme, obwohl hier im Gegensatz zur vorigen Reaktion Ionen entstehen. 6. Uranylnitrat und KOH, Konstanz. 7. Elektrolyse von CdJ_2-Lsgg. mit Wechselstrom von 3 Amp. 40 Stunden hindurch. Konstanz. 8. Auflösung von NH_4Cl, KBr, Uranylnitrat, Chloralhydrat in Wasser. Konstanz. 9. Ausfällung von $CuSO_4$ aus seiner wss. Lsg. durch A. Konstanz.

Von insgesamt 75 Verss. tritt bei 61 Gewichtsabnahme auf, am stärksten bei Rk. 1. u. 2. Etwa gefundene Gewichtszunahmen blieben stets innerhalb der Versuchsfehler. Das Verschwinden oder Auftreten von Elektronen ist ohne Einflufs auf das Gewicht. Als einzig mögliche Erklärung für die wägbaren Abnahmen bleibt das Abbröckeln von Massenteilchen aus den Atomen infolge einer heftigen chemischen Rk. Elektronen scheinen bei chemischen Rkk. nicht frei zu werden. Auffällig bleibt die Gewichtskonstanz bei der Wechselstromanalyse der CdJ_2-Lsg., während deren ca. 570 g Jod abwechselnd ionisiert und wieder entladen wurden. Die bei den Rkk. abgespaltenen Teilchen müssen durch die Glaswand ausgetreten sein, was bei der Kleinheit und Beweglichkeit der in Frage kommenden Teilchen nicht unmöglich ist. Überzieht man das Gefäfs, in dem Silber u. Ferrosalze miteinander reagieren, inwendig mit Paraffin, so bleibt das Gewicht konstant. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 266—98. 22/2. 1906. [26/3. 11/12. 1902. 3/12. 1903. 24/11. 1904. 21/12. 1905*.].) W. A. ROTH-Berlin.

J. J. Van Laar, *Über das anomale Verhalten von Löslichkeitskurven in Bezug auf Hydratbildung in der flüssigen Lösung.* BAKHUIS ROOZEBOOM und ATEN (Z. f. physik. Ch. **53**. 449; C. **1905**. II. 1653) sind in Zweifel, ob die Anomalien der Lösungskurven auf die Hydratation des Salzes oder der Ionen geschoben werden müssen. Vf. zeigt, dafs jedenfalls in verd. gesättigten Lsgg. hauptsächlich die Ionen dissociiert sind. Auf die mathematische Behandlung des Themas kann nicht eingegangen werden. Weder eine Hydration des Salzes, noch der Ionen kann das sog. RUDOLPHI-VAN'T HOFFsche Verdünnungsgesetz erklären. Man erhält stets das einfache OSTWALDsche Gesetz. Die Abweichungen vom OSTWALDschen Gesetz erklären sich dadurch, dafs $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ nicht streng gilt, die VAN'T HOFFschen Grenzgesetze ebenfalls nicht. Ferner ist bei starken Elektrolyten die Konzentration des nicht dissociierten Salzes zu ungenau bekannt. (Z. f. physik. Ch. **54**. 750—58. 13/3. 1906. [Nov. 1905.] Hilversum.) W. A. ROTH-Berlin.

Will Spens, *Die Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck in einer konzentrierten Lösung.* Man berechnet gewöhnlich den osmotischen Druck einer Lsg. aus dem Gewicht einer Dampfsäule, welche gleich der Steighöhe der

Lsg. im PFEFFERschen Vers. ist. Für konz. Lsgg. führt jedoch diese Methode zu einem unrichtigen Resultat, weil, wie auch BERKELEY und HARTLEY (cf. S. 888) gezeigt haben, der durch die Gravitation bedingte Konzentrationsunterschied in den verschiedenen Schichten der hohen Flüssigkeitssäule nicht zu vernachlässigen ist. Daher berechnet Vf. die Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck für konz. Lsgg. mit Hilfe eines Kreisprozesses, gelangt jedoch nicht zu derselben Gleichung wie BERKELEY und HARTLEY, da diese Autoren die bei einer Verdünnung eintretende Kontraktion oder Dilatation vernachlässigen. Für Rohrzuckerlsg. ist diese Vernachlässigung bis zu ziemlich hohen Konzentrationen hinauf berechtigt, in Natronlauge dagegen z. B. nicht. Nur im ersteren Falle wird daher die Gleichung von BERKELEY u. HARTLEY richtig sein. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 234—40. 6/3. [25/1.*].) SACKUR.

M. Centnerszwer und **M. Zoppi**, *Über kritische Temperaturen der Lösungen. II. Die Regel von Straus und Pawlewski.* Die Regel sagt aus, dafs die kritischen Temperaturen der Gemische zweier flüchtiger Stoffe nach der Mischungsregel berechnet werden können. Die Vff. prüfen die Regel an *Äther + Methylalkohol.* NATTERERsche Röhren werden mit dem gleichen Gemisch bis zu verschiedenen Höhen luftfrei gefüllt; die mittleren D.D. und die Temperaturen, bei denen der Meniskus verschwindet und wieder erscheint, werden bestimmt. Die spezifischen Volumina von Ä.-Methylalkoholgemischen bei 25° werden bestimmt; beim Mischen findet Kontraktion statt, namentlich wenn wenig Methylalkohol zu viel Ä. gebracht wird. Ein geringer Luftgehalt ist in diesem Falle kaum von Einflufs auf die kritische Temperatur; sehr grofs ist der Einflufs des Durchmischens. Die Vff. zeichnen für all ihre Gemische die „Dichtekurven", d. h. die Kurve, welche die Abhängigkeit der D. der Fl. u. des gesättigten Dampfes (von gleicher Zus.) von der Temperatur zum Ausdruck bringt. Das Gesetz vom geraden Durchmesser (CAILLETET und MATHIAS) ist auch auf Gemische anwendbar. Die kritische Temperatur ist nicht der höchste Punkt der Kurve (retrograde Kondensation erster Art.) Der kritische Punkt bildet einen Wendepunkt der Dichtekurven. Zeichnet man die kritischen Temperaturen als Funktion der Zus., so verläuft die kritische Linie konvex gegen die Abszissenachse und weist ein flaches, aber deutliches Minimum auf. Die Regel von STRAUS u. PAWLEWSKI gilt nicht. Die Siedekurve der Gemische von Methylalkohol mit Ä. zeigt an der gleichen Stelle ein deutliches Minimum (starke Polymerisation des Methylalkohols, die auch im kritischen Punkt erhalten bleibt.) Die Vff. stellen die bisher studierten kritischen Temperaturen von Gemischen systematisch zusammen und finden bei der Umrechnung in Mol.-Prozz. viel deutlichere Abweichungen von der Regel von STRAUS u. PAWLEWSKI. Alle fünf von ROOZEBOOM charakterisierten Formen kommen vor, doch herrscht der geradlinige Typus vor, so dafs die Regel von STRAUS und PAWLEWSKI doch ihre Berechtigung hat. (Z. f. physik. Ch. **54**. 689—706. 13/6. 1906. [Nov. 1905.] Riga. Phys.-Chem. Lab. Polytechn.) W. A. ROTH-Berlin.

F. Krüger, *Batterie für elektrostatische Messungen.* Zur Aufladung von Elektrometernadeln u. zur Eichung von Elektroskopen sind die Spannungen von ZAMBONIschen Trockensäulen nicht zuverlässig, Hochspannungsbatterien von Akkumulatoren nicht bequem genug. Um eine konstante u. wohldefinierte Spannung zu erhalten, verwendet Vf. Westonelemente kleinsten Formats; in Röhren, die wenige cm hoch, $^1/_2$ cm weit sind, sind zwei Pt-Drähte eingeschmolzen, zwischen denen sich, von unten an gerechnet, übereinander Cd-Amalgam, $CdSO_4$, Watte mit gesättigter $CdSO_4$-Lsg., Hg_2SO_4-Paste und Hg befindet. Ca. 100 Stück sind in einem Kasten von 13 × 11 × 5 cm Gröfse auf Hartgummi montiert. (102 Volt), je 20 sind an

Klemmen abgezweigt. Der Widerstand ist ca. 10^6 Ohm. Die Elemente sind bei ihrer kleinen Oberfläche leicht polarisierbar. Für manche Zwecke wird man gröfsere benutzen (20 × 20 × 5 cm), denen man dann 10^{-5}—10^{-4} Amp. kürzere Zeit entziehen kann. (Bezugsquelle SPINDLER & HOYER, Göttingen). (Physikalische Ztschr **7.** 182—83. 15/3. [20/2.] Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) W. A. ROTH-Berlin.

P. G. Gundry, *Über die asymmetrische Wirkung von Wechselstrom auf eine polarisierbare Elektrode.* (Philos. Mag. [6] **11.** 329—53. März. — C. **1905.** II. 1147.) SACKUR.

M. Brillouin, *Theoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissociation. — Einflufs des Lösungsmittels auf die Stabilität der gelösten Molekeln.* Die NERNST-THOMSONsche Hypothese stellt die dissociierende Kraft eines Lösungsmittels in Parallele zu seiner Dielektrizitätskonstante, ohne Rücksicht auf den Einflufs der Molekeln des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes aufeinander zu nehmen. Vf. entwickelt die Gleichungen für das Verhalten einer neutralen Molekel, die 2 gleiche aber entgegengesetzt geladene Elektronen in einem gewissen, kleinen Abstande enthält, in einem elektrischen Felde, bei gleichzeitiger Beeinflussung durch benachbarte, neutrale Molekeln und Ionen. Die im wesentlichen mathematischen Einzelheiten der Beweisführung müssen im Original nachgelesen werden. Die Lösungsmittel mit grofser Dielektrizitätskonstante sind solche, die vom chemischen Standpunkte als associiert angesehen werden. Wahrscheinlich enthält ein solcher Stoff normale Molekeln mit kleiner Dielektrizitätskonstante u. associierte mit hoher. Das Verhältnis beider Molekelarten müfste mit der Temperatur variieren. (Ann. Chim. Phys. [8] **7.** 289—320. März.) SACKUR.

Philip Blackman, *Quantitative Beziehung zwischen molekularen Leitfähigkeiten.* Die B. eines Salzes MX aus der S. HX u. der Base MOH kann geschrieben werden: $H^{\cdot} + X' + M^{\cdot} + OH' = M^{\cdot} + X' + H_2O$. Dem zufolge sind die entsprechenden Molekularleitfähigkeiten:

$$\mu_{vHX} + \mu_{vM_1OH} = \mu_{vM_1X} + K \text{ u. } \mu_{vHX} + \mu_{vM_2OH} = \mu_{vM_2X} + K \text{ u. hieraus}$$
$$\mu_{vM_1OH} - \mu_{vM_1X} = \mu_{vM_2OH} - \mu_{vM_2X} \text{ etc.}$$

Diese Gleichung findet Vf. an den in der Literatur vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen für starke Elektrolyte bestätigt. Eine weitere Konsequenz dieser Gleichung ist identisch mit dem „bisher unerklärt gebliebenen“ bekannten KOHLRAUSCHschen Gesetze. (Philos. Mag. [6] **11.** 416—18. März. East London. Technical College.) SACKUR.

L. Bruner, *Über den Proportionalitätsfaktor zwischen den Beweglichkeiten und den absoluten Geschwindigkeiten der Ionen.* Die Umrechnung der Ionenbeweglichkeiten l_k und l_A in absolute Ionengeschwindigkeiten u und v geschieht gewöhnlich mit Hilfe eines komplizierten Denkprozesses. Einfacher ergibt sie sich durch Vergleichung der Dimensionen dieser Gröfsen. Es ist nämlich: $[l_k] = \frac{\text{Äqu}\cdot\text{qcm}}{\text{Ohm}}$ und $[u] = \frac{\text{qcm}}{\text{sek. Volt}}$, also $\left[\frac{l_k}{u}\right] = \text{Äqu}\cdot\text{Coul.} = 96\,540$ Coul. Um also die Geschwindigkeiten der Ionen für Volt/cm Gefälle in cm/sek. zu erhalten, mufs man die Beweglichkeiten durch 96 540 Coul. dividieren. (Z. f. Elektroch. **12.** 188. 9/3. [17/2.] Krakau.) SACKUR.

Leo Löwenstein, *Eine neue Methode zur Untersuchung von Gasgleichgewichten bei hohen Temperaturen.* Die kaltwarme Röhre von DEVILLE versagt bei höheren

Temperaturen, weil die Reaktionsgeschwindigkeiten zu grofs werden. Vf. analysiert bei hoher Temperatur, indem er semipermeable Gefäfse von dem Gasgemisch umspülen läfst. Aus dem Druck im Gefäfsinneren, d. h. dem Partialdruck des betreffenden Gases im äufseren Gefäfs, läfst sich das Gleichgewicht leicht berechnen. Vf. verwendet eine glühende, evakuierte Birne aus Pt, in die der Wasserstoff hineindiffundiert. Die Birne ist ca. 8 cm lang und endet in eine 12 cm lange, 0,5 mm weite Kapillare, deren Ende an den einen Schenkel eines Ölmanometers gekittet ist, während im anderen Schenkel ein konstantes Vakuum erhalten wird. Die Birne liegt horizontal in einem elektrisch geheizten Pt-Ofen; in nächster Nähe der Birne befindet sich das Thermoelement.

Die Birnen sind — wohl infolge von Porosität — auch für andere Gase ein wenig durchlässig; der Fehler wird durch Einschalten eines Absorptionsrohres zwischen Birne u. Manometer eliminiert. Die Durchlässigkeit des Pt-Ofenrohres für H_2 wird durch Einschieben eines Porzellanrohres verhindert, das aufsen von dem zu untersuchenden Gase schnell umspült wird. Vf. findet, dafs der Wasserdampf bei 1432° zu 0,102, bei 1510° zu 0,182, bei 1590° zu 0,354, bei 1695° zu 0,518°/₀ dissociiert ist. Die Zahlen differieren um 5—9°/₀ von den nach NERNST und v. WARTENBERG extrapolierten (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1905**. 35; C. **1905**. II. 290).

Mit HCl konnte Vf. nur eine Zahl erhalten: Dissociation bei 1537° 0,274°/₀. — Die Methode eignet sich zur Best. des H_2 in Gasgemengen. Man kann 0,01°/₀ H_2O genau messen, 0,001°/₀ schätzen. (Z. f. physik. Ch. **54**. 715—26. 13/3.) W. A. ROTH-Berlin.

Leo Löwenstein, *Dampfdichtebestimmungen nach der Victor Meyer-Nernstschen Methode* (cf. Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1903**. 75; C. **1903**. II. 231). Erhitzungsröhre, Falleimer u. Birne bestehen aus Pt. Die Fallvorrichtung besteht aus einem Stück weichen Eisens, auf dem der Eimer ruht. Das Fe ist von einem Elektromagneten umgeben, der bei einem kurzdauernden Stromschlufs das Fe anzieht, so dafs der Eimer fällt. Bei 1350° wird die DD. von CO_2 (aus Kalkspat entwickelt) im Mittel zu 43,8 gefunden, das des Hg zu 203—212, infolge von Kondensation ein wenig zu hoch. Vf. mifst die Dissociation der Kohlensäure nach folgender Methode. Der Ofen wird mit CO_2 gefüllt und, wenn der Quecksilbertropfen in der Kapillare zur Ruhe gekommen ist, ein Stück Al-Draht hineingeworfen, der das CO_2 zu CO reduziert. Ist die Kohlensäure nicht dissociiert, so darf kein Ausschlag eintreten. Ein Ausschlag zeigt Dissociation an. Vf. findet, dafs bei 1550° 0,4°/₀ der CO_2 dissociiert sind; aus den Zahlen von NERNST u. v. WARTENBERG (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1905**. 64; C. **1905**. II. 314) folgt 0,56°/₀. (Z. f. physik. Ch. **54**. 707—14. 13/3.) W. A. ROTH-Berlin.

Stefan Meyer, *Radioaktive Forschung*. Vortrag vor der österr. chemisch-physikalischen Gesellschaft über die neueren Ergebnisse und die Methoden. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 35—36. 1/2. [23/1.*] Wien.) BLOCH.

Hj. Sjögren, *Über A. E. Nordenskiölds Untersuchungen über Radioaktivität bei gewissen schwedischen und norwegischen Mineralien*. A. E. NORDENSKIÖLD hat sich gleichzeitig mit BECQUEREL, CROOKES und den CURIEs mit der Wrkg. der uranhaltigen Mineralien auf die photographische Platte beschäftigt. Vf. bildet eine Tafel mit Radiogrammen ab, die NORDENSKIÖLD 1901 zur Publikation vorbereitet hatte. Uraniumnitrat aus Kolm wirkt stark auf die Platte, ebenso Thorrückstände, Cleveït von Arendal oder Moss, Blomstrandit von Nohl; weniger stark Euxenit und Xenotim von Hitterö; sehr schwach Monazit von Löneby und Ixiolit von Skogböle in Finnland. Ferner erwiesen sich stark aktiv Uranocker aus Arendal, Thorrückstände

aus dem Euxenit und andere. Brasilianischer Monazitsand und Asche von Glühstrümpfen ist ebenfalls aktiv. Eine Reihe weiterer Mineralien wird nach der Stärke der Aktivität aufgezählt. Dabei reagiert Cleveït von Raade vor Uraninit von Johanngeorgenstadt. Photogramme zeigen die Einw. auf die Platte nach 24, 48 und 96 Stunden. (Arkiv för Kemi **2**. I. Nr. 4. 1—5. 13/2. 1905. [17/12. 1904.].)

W. A. ROTH-Berlin.

Hj. Sjögren, *Über Darstellung von Radium aus Kolm von Västergötland und Nerike und über Destillationsprodukte von bituminösen Alaunschiefern. Vorläufige Mitteilung.* Kolm wird in Form von ellipsoidalen Konglomeraten in Alaunschieferbrüchen gefunden; er enthält 1—3% Uranoxyd, brennbare Gase mit demselben Verhältnis von H : C wie Anthrazit, kleine Mengen von Ni, Zn, Cu, Mo, V und Spuren von Ce und Gd. Die Radioaktivität der Kolmasche war NORDENSKIÖLD schon bekannt (s. vorst. Ref.). HELLSING hat 1904 aus zwei Kolmvorkommnissen Ra-haltiges $BaSO_4$ dargestellt. Vf. findet im Kolm in kleinen Mengen noch TiO_2, Ba, Bi, Sb, Pb, Sn und Li. Namentlich das V. von Ba und Bi ist von Interesse. Vf. stellt ein Arbeitsprogramm für die vollständige Unters. des Kolms auf. (Arkiv för Kemi **2**. I. Nr. 5. 1—6. 13/2. 1905. [17/12. 1904.].) W. A. ROTH-Berlin.

Walter Makower, *Über die Wirkung hoher Temperaturen auf Radiumemanation.* CURIE und DANNES haben gefunden, dafs die Zerfallskonstante von *Radium C* mit der Temperatur bis 1100° steigt und dann wieder abnimmt (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 748; C. **1904**. I. 1125). BRONSON dagegen konnte keinen Einflufs der Temperatur bis 1100° konstatieren (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **20**. 60; C. **1905**. II. 537). Zur Aufklärung dieses Widerspruches macht der Vf. Verss. mit Ra-Emanation, die sich in radioaktivem Gleichgewicht mit Radium A, B und C in einem zugeschmolzenen Quarzrohr befindet. Die Wände waren dick genug, um alle α-Strahlen zu absorbieren, liefsen jedoch den gröfsten Teil der β- u. γ-Strahlen hindurch. Da Radium C der einzige in der Röhre befindliche Stoff ist, der β- und γ-Strahlen abgibt, so wurde nur dessen Aktivität durch die angewendete elektrometrische Methode bestimmt. Das Quarzrohr wurde eine bestimmte Zeitlang in einem elektrischen Ofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt und seine Aktivität möglichst rasch nach der Herausnahme aus dem Ofen gemessen. Durch die Erwärmung nahm die Aktivität stets um mehrere Prozente (im Maximum um 15,5%) ab, erholte sich jedoch nach etwa 1 Stunde bis etwa zum früheren Werte. Diese Abnahme wird bei 1000° merklich und wächst mit steigender Temperatur, ebenso mit der Dauer der Erhitzung, falls diese nicht länger als 1 Stunde andauert. Noch längeres Erhitzen scheint wirkungslos zu sein. Diese Ergebnisse beweisen die Richtigkeit der Beobachtung CURIES und DANNES', dafs die Aktivität von Radium C bei hohen Temperaturen kleiner wird, jedoch konnte das Maximum bei 1100° nicht beobachtet werden.

Wurde das Quarzrohr in einem Kohlerohr erhitzt, so zeigte es starke Neigung, zu entglasen. Dies ist bei der Erhitzung in einem Porzellanrohr nicht bemerkbar. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 241—47. 6/3. [25/1.*] Manchester. Univ.)

SACKUR.

E. Gehrcke, *Hypothese über die Entstehung von Kanalstrahlen grofser Masse.* (Vgl. S. 812, STARK und HERMANN.) Die Kanalstrahlen enthalten positiv geladene Teilchen, deren M. gleich der eines Gasmoleküls und gröfser ist. Die Kanalstrahlenteilchen grofser Masse können Zerstäubungsprodd. der Kathode sein; eine zerstäubende Kathode mufs infolge des HALLWACHS-Effektes positiv geladene Korpuskeln aussenden. Diese Hypothese erklärt viele Erscheinungen, wie die sehr hohen Mol.-Geww., das Auftreten eines magnetischen Spektrums auch bei einer Kathode von konstantem Potential, das Aufhören der Kanalstrahlenbildung im höchsten

Vakuum. Man hat berechnet, daſs die in einem mittelgroſsen Geiſslerrohr transportierte Kanalstrahlenmasse nach kurzer Zeit gröſser als der gesamte Gasinhalt ist. Es sollten auch auf der der Anode zugewandten Seite der Kathode Kanalstrahlen auftreten; in der Tat hat GOLDSTEIN ähnliche Strahlen gefunden. Der Vorgang der Kathodenzerstäubung selbst bleibt zunächst noch unaufgeklärt. (Physikalische Ztschr. 7. 181—82. 15/3. [4/2.].) W. A. ROTH-Berlin.

Charles G. Barkla, *Polarisation in sekundärer Röntgenstrahlung.* In einer früheren Abhandlung (Proc. Royal Soc. London **74**. 474; C. **1905**. II. 10) war gezeigt worden, daſs die X-Strahlen eine partielle Polarisation besitzen. Dieses Resultat ergab sich aus der Abhängigkeit der Intensität der Sekundärstrahlen von dem Winkel, den diese mit der Einfallsrichtung der X-Strahlen bilden. Um eine Polarisation der Sekundärstrahlen nachzuweisen, müſste man die Intensität der Tertiärstrahlen messen können. Die in Gasen erzeugten Sekundärstrahlen sind für diese Verss. nicht kräftig genug, die von Metallen erzeugten nicht einheitlich. Man muſs daher als Quelle der Sekundärstrahlen einen Stoff wählen, der ein kleines Absorptionsvermögen für primäre Strahlen und daher ein kleines Atomgewicht besitzt. Diesen Bedingungen genügt die Kohle. Auch zur Umwandlung der sekundären in die tertiären Strahlen wurde Kohle benutzt. Es ergab sich, daſs die Intensität der Tertiärstrahlung ein Maximum war, wenn diese parallel zur Richtung der Primärstrahlung, ein Minimum, wenn sie rechtwinklig zu ihr war. Hieraus folgt, daſs die Sekundärstrahlen senkrecht zur Einfallsrichtung der Primärstrahlen polarisiert sind, und zwar erwies sich, daſs diese Polarisation eine fast vollständige ist. Die Versuchsanordnung war der früher benutzten nachgebildet; ihre Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 247—55. 6/3. [8/2.*] Liverpool. Univ.) SACKUR.

Ivar Fredholm, *Über die Theorie der Spektren.* RITZ hat zuerst ein mechanisches System konstruiert, dessen Schwingungen denselben Gesetzen folgen wie die der Spektrallinien des Wasserstoffs und anderer Elemente. Der Vf. zeigt, daſs es unendlich viele Systeme gibt, welche denselben Bedingungen genügen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 506—8. [26/2.*].) SACKUR.

H. Rubens, *Über die Temperatur des Auerstrumpfes.* Vf. hat (S. 6 und 309) Verss. über die Temperatur und das Emissionsvermögen des Auerbrenners angestellt. Gegen die Temperaturmessung haben LUMMER und PRINGSHEIM schwere Einwände erhoben (S. 731). Vf. entgegnet, daſs die Temperaturschätzung nicht sehr falsch gewesen sein könnte, da bei der gewählten Temperatur die Emissionsvermögen in dem Gebiet von 0,45—18 μ (5—6 Oktaven!) unter 1 bleiben. Die „Schwärze" des Auerstrumpfes wird in der Weise geprüft, daſs um einen Auerbrenner vier andere herumgestellt werden; dann steigt die „schwarze" Temperatur im Rot, im Blau nicht. Also muſs das Emissionsvermögen des Strumpfes im Blau nicht weit von 1 verschieden sein. Durch Umgeben des Auerbrenners mit einer innen versilberten Glasglocke strahlt der Brenner fast wie ein schwarzer Körper; auch bei dieser Anordnung steigt die rote Strahlung stark (auf über das Doppelte), die blaue wenig. Die „schwarze" Temperatur im Blau steigt von 1557° nur um 19°. Die früher angegebene Temperatur ist also fast genau. Bringt man nur wenige Fädchen des Glühstrumpfes in den Saum der Bunsenflamme, so kann man Temperaturen bis 1800° beobachten. Auch beim Ceroxydstrumpf ist die Wrkg. der versilberten Glocke so klein, daſs es sich dabei vielleicht um eine faktische Temperaturerhöhung handelt. Da das Ceroxyd allein das Absorptionsvermögen des Strumpfes regelt, dasselbe aber beim Gebrauch teilweise verdampft, ändert sich das Emissions-

vermögen stark mit der Brenndauer, besonders im Roten. Ein neuer Strumpf leuchtet stets rötlicher als ein alter.

Vf. resumiert, daſs die Angaben in den früheren Arbeiten im wesentlichen richtig sind. CH. ED. GUILLEAUME hat 1901 dieselbe Hypothese wie der Vf. über die Wrkg. des Ce im Auerstrumpf aufgestellt. (Physikalische Ztschr. **7**. 186—88. 15/3. [15/2.]; Ber. Dtsch. phys. Ges. **4**. 41—47. 28/2. [9/2.*].) W. A. ROTH-Berlin.

O. Lummer und **E. Pringsheim**, *Über die Temperatur des Auerstrumpfes. Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Rubens* (s. vorst. Ref.). Da RUBENS sich vergewissert hat, daſs das Absorptionsvermögen des Auerstrumpfes im Blau von 1 wenig verschieden ist, ist der Vorwurf des circulus vitiosus (S. 731) unberechtigt. Würde der Auerstrumpf in der spiegelnden Hülle zum vollkommenen schwarzen Körper, so müſste die „schwarze" Temperatur im Rot und Blau gleich sein, was bei RUBENS nicht der Fall ist. Doch wird der Fehler im Blau gering sein. (Physikalische Ztschr. **7**. 189—90. 15/3. [Febr.] Breslau. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Byk, *Die Zustandsgleichungen in ihren Beziehungen zur Thermodynamik.* Neben den beiden thermodynamischen Hauptsätzen wird stets die Existenz einer Zustandsgleichung postuliert. Vf. untersucht, ob die Zustandsgleichung nicht durch allgemeinere und einfachere Aussagen zu ersetzen ist, und betrachtet das einfachste chemische Medium, das existiert, das Vakuum, daraufhin. Die physikalisch-mathematischen Einzelheiten entziehen sich einer kurzen Wiedergabe. Es wird abgeleitet, daſs die Temperatur einer homogenen Substanz durch Masse, Volumen u. Energie bestimmt ist. Dafür wird die Temperatur elektromagnetisch definiert, da in der thermodynamischen Definition die Annahme der Zustandsgleichung implizite enthalten ist. Wäre bei obigen gegebenen Gröſsen die Temperatur noch frei, so lieſse sich ein Kreisprozeſs im strahlungserfüllten Vakuum ausdenken, der gegen den zweiten Haupsatz verstieſse. Die Konstanz von Energie, Masse und Volumen involviert noch nicht, daſs der Prozeſs ohne Änderung in der Umgebung vor sich geht. In ähnlicher Weise wird gezeigt, daſs auch der Druck durch Masse, Energie und Volumen bestimmt ist u. aus beiden Beziehungen wird durch Elimination der Energie die Zustandsgleichung: $p = f(v, T)$ gewonnen. Die Form der Zustandsgleichung unter Berücksichtigung der chemischen Zus. der Substanz wird hergeleitet und gezeigt, daſs die NERNSTsche und die PLANCKsche Form identisch ist. Die Bedeutung der Zustandsgleichung für Systeme, die sich nicht im Gleichgewicht befinden, wird erörtert. (Ann. der Physik [4] **19**. 441—86. 2/3. 1906. [Nov. 1905.] Berlin.) W. A. ROTH-Berlin.

Hans Euler, *Katalyse durch Fermente.* (Arkiv för Kemi **2**. I. Nr. 8. 1—28. — C. **1905**. II. 1572.) W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

F. Richarz, *Der Wert des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen für ein Gemisch zweier Gase, insbesondere für ozonhaltigen Sauerstoff.* Nach Verss. von **A. Jacobs**. Durch Anwendung der Mischungsregel auf ein Gemisch zweier nicht miteinander reagierender, idealer Gase berechnet sich, daſs $\frac{1}{\frac{c_p}{c_v} - 1}$ eine lineare Funktion der D. des Gasgemisches ist. $\frac{c_p}{c_v}$ wird mit der KUNDTschen Methode

nacheinander für reinen und für ozonhaltigen Sauerstoff bestimmt. Der maximale Ozongehalt der untersuchten Gemische ist 8%. Ist $\frac{c_p}{c_v}$ für reinen Sauerstoff = 1,396, so folgt durch Extrapolation aus den Werten für die Gemische, daſs $\frac{c_p}{c_v}$ für reines Ozon = 1,29 ist. (Ann. der Physik [4] **19**. 639–42. 2/3. [Januar.] Marburg i/H. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Harold B. Dixon, *Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff*. Vf. berichtet zusammenhängend über Unterss., die seit W. CRUICKSHANK 1801 die Vereinigung von Cl_2 und H_2 unter dem Einfluſs von Licht zum Gegenstand gehabt haben, und kommt dabei auch auf einige seiner eigenen Resultate zu sprechen. Aus der Gröſse der Explosionswelle und ihrer Übereinstimmung mit gewissen Berechnungen schlieſst er, daſs sich Cl_2 und H_2 bei der hohen Temperatur der Explosionswelle direkt vereinigen. Ausführlich werden die von DRAPER 1843 beobachteten Erscheinungen vom Vf. behandelt, daſs ein groſser Betrag strahlender Substanz absorbiert wird, bevor die Vereinigung langsam beginnend, dann bis zu einer gewissen Grenze rascher werdend erfolgt, daſs das Maximum der Empfindlichkeit gegen Licht erreicht wird, wenn die Gase H_2 u. Cl_2 in genau gleichen Volumina ohne fremde Beimischungen vorhanden sind, vor allem auch, daſs einmal dem direkten Sonnenlicht ausgesetztes Cl_2 mit H_2 gemischt auch im zerstreuten Tageslicht sofort explodiert, während es der Sonnenbestrahlung vorher nicht ausgesetzt unter sonst gleichen Bedingungen lange Zeit inaktiv bleibt. Nach DRAPER ist das besonnte Cl_2 eine für sich beständige allotrope Form des gewöhnlichen Cl_2, entstanden durch Absorption von Licht. BUNSEN und ROSCOE dagegen konnten keinen Unterschied zwischen besonntem und unbesonntem Cl_2 beobachten. Die Erklärung für den Widerspruch gab BEVAN aus der verschiedenen Versuchsanordnung. BUNSEN und ROSCOE hatten das Cl_2 jeweils durch W. streichen lassen, wobei es offenbar seine Aktivität verloren hatte. BUNSEN und ROSCOE haben im Gegensatz zu DRAPER noch gefunden, daſs die induzierte Empfindlichkeit des Gasgemisches nicht unbegrenzt lange erhalten blieb, sondern im Dunkeln allmählich verschwand. Wenn sie auſserdem eine groſse Wrkg. feststellen konnten, die ein geringer Überschuſs eines der Gase, H_2 oder Cl_2 auf die Vereinigung durch Licht ausübte, und noch mehr die Ggw. geringer Mengen O_2, so ist damit gezeigt, daſs diese Rk. nicht dem Massenwirkungsgesetz folgt.

DRAPER hat beobachtet, daſs, wenn ein H_2- u. Cl_2-Gemisch in sensitivem Zustand einen Augenblick belichtet wird, es sich plötzlich ausdehnt u. sofort wieder kontrahiert. Die Erklärung von PRINGSHEIM hierfür, der die B. eines Zwischenprod. Cl_2O aus der Rk. von H_2O mit Cl_2 unter Wärmeentw. annimmt, kann nicht richtig sein, weil nach MELLOR der Zusatz des Unterchloroxyds oder der unterchlorigen S. keine Beschleunigung der Rk. herbeiführt. Die plötzliche Ausdehnung ist vielmehr immer begleitet von HCl-B. und verursacht von der dabei entstehenden Wärme. Um zu erklären, daſs zur Einleitung der Rk. einige Zeit nötig ist, läſst sich die intermediäre B. einer lockeren Verb. von Cl_2, W. und H_2 oder Cl_2 und W. annehmen.

Bis jetzt noch nicht veröffentlichte Arbeiten von **D. L. Chapman** und **C. H. Burgess** dienen zur weiteren Aufklärung all der von DRAPER und BUNSEN und ROSCOE beobachteten Erscheinungen und zeigen, daſs die Ursache für die anfängliche Verzögerung der Rk. in Spuren von Verunreinigungen zu suchen ist. Es lassen sich Mischungen von ganz reinem H_2 u. Cl_2 herstellen, die ihre Lichtempfindlichkeit auf unbegrenzte Zeit behalten u. sich stets unmittelbar vereinigen. CHAPMAN u. BURGESS haben zeigen können, daſs Lsgg. gewisser Salze, auch Lsgg. des Ammo-

niaks die B. von HCl für viele Stunden hemmen können, daſs aber, wenn erst einmal die Zeit zur Einleitung der Rk. vorüber ist, die Vereinigung selbst unter der Einw. des Lichtes sehr rasch verläuft. Auch diese Verss. lehrten, daſs von einer intermediären Rk. nicht die Rede sein kann. Die Zeit zur Einleitung der Rk. ist proportional der Menge Ammoniak im W. Der Abfall der Aktivität des Gasgemisches, wenn es längere Zeit im Dunkeln aufbewahrt wird, rührt her von Oxydation einiger Spuren Albuminosen im W. unter B. von Ammoniak oder seinen Derivaten. W. oder Salzlsgg., die gut mit Cl_2 gekocht worden sind, bewirken keine Abnahme. Vf. selbst erklärt sich den Einfluſs der Verunreinigungen auf die Rk. zwischen H_2 u. Cl_2 so, daſs er annimmt, das System Cl_2, H_2O, H_2 wird durch das Licht allmählich in eine eigentümliche harmonische Vibration versetzt, die es zur chemischen Rk. befähigt. Ist nun ein Körper, und sei es auch in kleinen Mengen, zugegen, der unregelmäſsig schwingt, so muſs er die harmonischen Schwingungen der anderen Moleküle stören und damit die chemische Rk. hindern.

Zum Schluſs beschreibt Vf. noch den App., den er und E. C. EDGAR zur Best. des Atomgewichts des Cl (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 250; C. **1905**. II. 380) durch direkte Vereinigung des Cl_2 mit H_2 benutzt haben. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 145—49. 28/2. [10/1.*] Manchester. Univ.) LEIMBACH.

William Bray, *Einige Reaktionen des Chlordioxyds und der chlorigen Säure.* (Vgl. S. 895.) I. Analytische Methoden. Um die durch den groſsen Dampfdruck veranlaſsten Fehler in einer ClO_2-Lsg. möglichst klein zu halten, benutzte Vf. JAKOWKINsche Pipetten mit einem Dreiweghahn. Über die Best. des ClO_2 u. Cl vgl. S. 895 unten. Zur Best. des ClO_2' diente die $FeSO_4$-Titration. Reine $HClO_2$-Lsgg. wurden mit überschüssigem $FeSO_4 + H_2SO_4$ einige Minuten bei 100° behandelt u. nach dem Abkühlen unter CO_2 wie üblich titriert. Die Differenz zwischen $FeSO_4$- und Jodtitration in saurer Lsg. ergab die $HClO_2$-Konzentration. War ClO_2 vorher durch einen Luftstrom entfernt, so ergab die Jodtitration direkt die Menge $HClO_2$.

II. Die Zers. von ClO_2-Lsgg. ist gering und unregelmäſsig, so daſs mit Wahrscheinlichkeit mehrere Rkk. nebeneinander auftreten können. Durch Cl' wird die Zers. beschleunigt, ebenso durch Cl_2 nach dem Schema:

$$ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O = HClO_3 + HCl.$$

Platiniertes Pt wirkt wie Cl'. Die Zers.-Geschwindigkeit steigt ferner mit der Temperatur. Bei 60° wurde O_2 nicht beobachtet, wohl aber bei 100° im Dunkeln. Der Temperaturkoeffizient dieser Rk. ist sehr groſs. Primär entstehen Cl_2 und O_2, sekundär $HClO_3$ und HCl. Die Verfolgung der Rk.:

$$ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O = HClO_3 + HCl$$

lehrte, daſs bei dem Verhältnis $ClO_2 : Cl_2 = 1:3$ u. $3:1$ das Verhältnis $HClO_3 : HCl$ sich nur von 0,9 : 1,1 ändert. Die Änderung der ClO_2-Konzentration ist von gröſserer Wrkg. als die der Cl_2-Konzentration. Nebenher gehen anscheinend noch 2 Rkk., etwa $6ClO_2 + 3H_2O = 5HClO_3 + HCl$ und $3Cl_2 + 3H_2O = HClO_3 + 5HCl$. Eine Beeinflussung der Rkk. durch Sonnenlicht ist unwahrscheinlich mit Ausnahme der Rk. $Cl_2 + H_2O = 2HCl + {}^1/_2 O_2$. Bei der Zers. des ClO_2 sind nach der Unters. folgende Rkk. in Betracht zu ziehen:

$$\text{I. } ClO_2 = {}^1/_2 Cl_2 + O_2 \qquad \text{II. } 6ClO_2 + 3H_2O = 5HClO_3 + HCl$$
$$\text{III. } ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O = HClO_3 + HCl \quad \text{IV. } 3Cl_2 + 3H_2O = HClO_3 + 5HCl$$
$$\text{V. } Cl_2 + H_2O = 2HCl + {}^1/_2 O_2.$$

III. Die Rk. zwischen ClO_2 und OH-Ion gemäſs $2ClO_2 + 2OH' =$

$ClO_2' + ClO_2' + H_2O$ führt zu Chloritlsgg. REYCHLER hatte schon gefunden, dafs diese Rk. in $KHCO_3$-Lsgg. nur sehr langsam verläuft. Das gleiche war für das entsprechende Na-Salz zu erwarten und wurde auch gefunden. Daraus kann die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der OH'-Konzentsation gefolgert werden. Da eine ClO_2'-Lsg., wie bei Ggw. von $NaHCO_3$ gefunden wurde, beständig, eine solche von chloriger S. sehr unbeständig ist, so ist wahrscheinlich, dafs in einer derartigen Lsg. ClO_2 nur als Ion vorhanden ist, u. chlorige S. eine stärkere S. ist als Bicarbonat-CO_2-Lsg., wohl auch als CO_2 selbst. Weitere Unterss. über diese Rk. in Ggw. von NaOH zeitigten das Resultat, dafs sie in erster Annäherung eine solche zweiter Ordnung ist, dafs die Geschwindigkeit in Ggw. überschüssigen Alkalis proportional ist der ersten Potenz der OH'-Konzentration u. annähernd proportional der zweiten Potenz der ClO_2-Konzentration. Der Temperaturkoeffizient für 10° ist etwas gröfser als 1,8.

IV. Die Zers. einer sauren Chlorat-Chloritlsg. Vf. diskutiert Gründe und Gegengründe für die Existenz des Gleichgewichts $2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$ und kann positive dagegen sprechende nicht finden. Beim Ansäuern mit H_2SO_4 verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten der linken Seite, daneben entstehen, wie quantitative Unterss. ergaben, Cl_2, $HClO_3$ und Cl'. Alle Rkk., die zur Erklärung der Cl_2-B. herangezogen werden könnten, liefern zu viel Cl_2. Es ist daher anzunehmen, dafs neben den chlorliefernden Rkk. solche verlaufen, die nur ClO_2 geben.

V. Rk. zwischen $HClO_3$ und HCl. SCHACHERL hat den Schlufs gezogen, dafs die Grenzrk. in sehr verd. Lsg. ist:

$$2HClO_3 + 2HCl = 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Vf. bestätigt dieses Ergebnis durch eigne Messungen. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Rk. für molare Lsgg. von HCl u. $KClO_3$ in Ggw. von J' bei 30° ist ca. $18 \cdot 10^{-5}$. Vermutlich ist darin auch die Geschwindigkeit einer Zwischenrk., etwa $ClO_3' + Cl' + 2H = HClO_2 + HClO$ verborgen, weil keine Rk. mit Sicherheit bekannt ist, in der $HClO_2$ direkt zu ClO_2 reduziert, Cl' direkt zu $^1/_2Cl_2$ oxydiert wird. Mit konz. HCl bei 60° findet im wesenlichen folgende Rk. statt:

$$HClO_3 + 5Cl_2 = 3Cl_2 + 3H_2O.$$

Nach der Zusammenfassung der Resultate ist vorläufig am wahrscheinlichsten, dafs bei der Reduktion von Brom- und Chlorsäure bromige, resp. chlorige S. als primäre Zwischenstufe vielfach auftritt, dafs die folgende tetramolekulare Rk. bei kleiner Cl'(J')-Konzentration wahrscheinlich ist:

$$ClO_3' + Cl + 2H^{\cdot} = HClO_2 + HClO = ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O.$$

Das Resultat SANDS, nach dem eine pentamolekulare Rk. eintreten kann, scheint anfechtbar. (Z. f. anorg. Ch. 48. 217—50. 15/2. 1906. [19/12. 1905.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Oswald Silberrad und **Bertram J. Smart**, *Die Entfernung von salpetriger Säure aus konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure.* Die Unterss. sind unternommen worden, um festzustellen, bis zu welcher Ausdehnung die Rk. zwischen salpetriger S. und Aminen oder Amiden in konz. SS. erfolgt. In Betracht gezogen wurden Harnstoff, Bleisuperoxyd, Hydrazinsulfat, Oxamid, Methylaminnitrat, Aminoguanidinnitrat. Die Versuchsergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt und zeigen, dafs mit Ausnahme des Hydrazinsulfats, das Explosionen hervorruft, die Reagenzien in Ggw. von konz. SS. sehr träge gegenüber HNO_2 wirken, obgleich sie in verd. Lsg. leicht reagieren. Man scheint es dabei also mit Ionenrkk. zu tun zu haben.

Der Harnstoff zerfällt bei der Rk. unter B. von CO_2, N_2 und N_2O. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 156—57. 28/2. [5/2.*] London.) LEIMBACH.

Kamillo Brückner, *Das System Schwefel, schwefelsaure Salze.* Nicht alle *Sulfate* verhalten sich bei Einw. von S gleich, selbst bei dem gleichen Sulfat kann sich je nach den Versuchsbedingungen ein verschiedener Reaktionsverlauf zeigen. Der Vf. verrieb von SO_2 u. Feuchtigkeit befreiten u. bis zum Vers. im Exsikkator aufbewahrten Schwefel — wegen der teilweisen Verflüchtigung vor der Rk. in mehr als zureichender Menge angewandt — mit entwässertem Sulfat und erhitzte das Gemisch teils im Porzellantiegel mit u. ohne Luftabschlufs unter Verwendung eines Deckels, teils im schwer schmelzbaren Glasrohr (wenn die Rk. bei der Siedetemperatur des S noch nicht vor sich geht), teils im Porzellanrohr (zwecks stärkerer Erhitzung bei Alkali- u. Erdalkalisulfaten), teils an der Luft, teils in einem Strome von gereinigtem N. Die Resultate sind, dafs der S die Sulfate bei entsprechenden Temperaturen in gröfserem oder geringerem Mafse umbildet, und dafs es immer zur Sulfidbildung kommt. Auf Grund des Umstandes, dafs bei den Alkalisulfaten Sulfid, Polysulfid u. Thiosulfat auftreten, kann die Rk. in folgender Weise verlaufen:

I. $2A_2SO_4 + S = 2A_2SO_3 + SO_2$. II. $4A_2SO_3 = A_2S + 3A_2SO_4$.
III. $A_2SO_3 + S = A_2S_2O_3$. IV. $4A_2S_2O_3 = A_2S_5 + 3A_2SO_4$.

V. $2A_2O + 3S = 2A_2S + SO_2$. VI. $A_2O + SO_2 = A_2SO_3$.
VII. $4A_2SO_3 = A_2S + 3A_2SO_4$. VIII. $A_2SO_3 + S = A_2S_2O_3$.
IX. $4A_2S_2O_3 = A_2S_5 + 3A_2SO_4$. A = Alkalimetall; A_2 = Erdalkalimetall.

Die Wechselwirkung von einem *Alkalimetalloxyd* mit S führt aber zu ähnlichen Prodd.; nur fehlt SO_2, daher ist auch die Annahme zulässig, bei der Rk. seien im Sulfat zwei Komponenten präexistent: Das Basenoxyd einerseits und SO_3 andererseits. — Die Erdalkalisulfate reagieren ähnlich, aber schwieriger wie die Alkalisulfate; auch *Kalk* wird von S bei heller Rotglut zu Sulfid, Polysulfid und Sulfat umgebildet. Es gelten hier also dieselben Gleichungen wie oben, für alle Fälle Gleichung I., dann kann aber die Rk. mit S sich hier zuvörderst auf das SO_3 und erst nachher auf das freigewordene Oxyd nach V. etc. erstrecken.

Bei den Schwermetallsulfaten, deren Basenoxyden ein hoher alkal. Wert abgeht, kann SO_3 nicht zurückgehalten werden, und das Metall hinterbleibt nur als Sulfid. (Me = Schwermetall.) $2MeSO_4 + 4S = 2MeS + 4SO_2$.

Wirkt aber das aus Sulfat (neben SO_2) gebildete Oxyd weiter auf das Sulfid ein, so entsteht das Metall; der Überführung in Sulfide widerstehen die Sulfate um so mehr, je unbeständiger ihre Sulfide gegenüber W. sind. Hingegen bilden sich die wasserbeständigen Sulfide aus folgenden Sulfaten sehr leicht: $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $CdSO_4$, $HgSO_4$, Ag_2SO_4, $PbSO_4$, Tl_2SO_4, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $Sb_2(SO_4)_3$, $Bi(SO_4)_3$. Man kann die Wechselwirkung dieser Sulfate mit S einerseits zur *Darstellung von schwefliger Säure*, andererseits zur Darstellung der betreffenden *Metallsulfide* ausnutzen. — Zur *Darstellung von Metallen* eignen sich (siehe oben) die Sulfate von *Wismut, Blei* und *Antimon;* ein Teil des natürlichen Sulfids wird zu diesem Zweck geröstet und dann mit dem unoxydierten zusammengeschmolzen. — Aus Uranylsulfat resultiert ein Oxyduloxyd, indem ein Oxyd entsteht, dieses teilweise desoxydiet wird und das höhere und niederere Oxyd dann sich kombinieren. Ferrooxyd zerfällt unter pyrogenen Verhältnissen in Fe_2O_3, SO_2 und SO_3, und darauf ist wohl die Identität der Reaktionsprodd. bei Ferro- und Ferrisulfat zurückzuführen. Aus Chromsulfat entsteht schwarzes Chromsulfid, aus Cerosulfat rotbraunes Cerosulfid. (Monatshefte f. Chemie **27**. 49—58. 30/1. 1906. [14/12.* 1905.] Czernowitz. Chem. Univ.-Lab. v. RICH. PŘIBRAM.) BLOCH.

Otto Ruff u. **Emil Geisel**, *Über die Natur der sogenannten Metallammoniumverbindungen.* Die Frage, ob die bei der Einw. von *Ammoniak* auf die *Alkali-* u. *Erdalkalimetalle* entstehenden Prodd. als chemische Verbb. oder als Lsgg. von Metall in NH_3 aufzufassen sind, ist seit Jahren, besonders seitens JOANNIS, zum Gegenstand von Unterss. gemacht und ist von genanntem Forscher bejat worden. Im ersten Teile ihrer Abhandlung zeigen die Vff. nun, daſs die kupferroten Massen, welche beim Eindampfen ammoniakalischer Alkalimetalllsgg. erhalten werden, die sogenannten *Ammoniumverbindungen der Alkalimetalle*, keinesfalls chemische Verbb. darstellen und keineswegs einheitliche feste Substanzen sind, vielmehr aus Metall und anhaftender flüssiger, gesättigter Lösung bestehen. Es gelang nämlich den Vff., unter Einhaltung der nötigen tiefen Temperaturen die „Metallammoniumverbb." in Leinwandtüchern abzupressen, und dabei ging denn eine gesättigte Lsg. des Metalls in Ammoniak durch das Filter, während das Metall darin zurückblieb. In dieser Weise wurden *Na-*, *K-*, *Li-* und *Rb-Ammonium* behandelt. Der Rückstand im Innern des Tuches bestand bei Na und K aus einem kompakten Stück Metall, das nur oberflächlich noch von anhaftender Lsg. rötlich gefärbt war und beim Schneiden silberfarbene Schnittfläche zeigte. Bei Li war der Rückstand feinpulveriges, oberflächlich blau gefärbtes Metall. (Rb und Cä ließen sich nicht der Preſsapparatur entnehmen, ohne sofort samt dem Tuche anzubrennen.) Es wurden alsdann die durch das Filter gepreſsten Lsgg. von Na, K und Li analysiert u. hierbei Zahlen erhalten, welche mit denen gesättigter Lsgg. genügende Übereinstimmung zeigten.

Wenn hiernach auch die Metallammoniumverbb. von JOANNIS als Gemische von Metall und gesättigter ammoniakalischer Metalllsg. erkannt sind, so war damit die B. chemischer Verbb. als Ursache der Löslichkeit der Metalle doch noch nicht ausgeschlossen. Um die Zahl der Möglichkeiten weiter einzuschränken, bestimmten die Vff. die Löslichkeit von K, Na, Li in verflüssigtem NH_3 innerhalb eines möglichst weiten Temperaturbereiches u. unter sorgfältiger Beobachtung des jeweiligen Bodenkörpers. Es trat jedoch bei keiner Temperatur an Stelle des metallischen Bodenkörpers eine neue Phase auf, die auf die B. einer neuen Verb. hätte schlieſsen lassen, und auch die ermittelten Löslichkeitskurven wiesen nirgends auf das Auftreten einer solchen hin. Die Analyse der gesättigten Lsgg. gab folgende Werte: 1 Grammatom Kalium löst sich bei 0° in 4,74, bei —50° in 4,79, bei —100° in 4,82 Mol. NH_3. 1 Grammatom Natrium löst sich bei +22° in 6,14, bei 0° in 5,87, bei —30° in 5,52, bei —50° in 5,39, bei —70° in 5,20, bei —105° in 4,98 Mol. NH_3. 1 Grammatom Lithium löst sich bei 0 bis —80° in 3,93 Mol. NH_3.

Im dritten Teile der Abhandlung erörtern die Vff. die Möglichkeit, ob sich bei der Auflösung der Alkalimetalle in fl. NH_3 etwa (in analoger Weise wie beim Schwefel) umkehrbare Rkk. abspielen, indem sich gleichzeitig eine Metall-Stickstoff-Verb. und eine Metall-Wasserstoff-Verb. bilden, welche beim Entfernen des NH_3 unter Rückbildung des Metalles reagieren könnten:

$$Me \cdot NH_2 + Me \cdot H \rightleftharpoons 2Me + NH_3.$$

Jedoch gelang es auf keine Weise, für einen solchen Vorgang Anhaltspunkte zu gewinnen. Hinsichtlich der Beständigkeit der Metallammoniaklsgg. und der Metallhydride gegen verflüssigtes NH_3 ermittelten die Vff. folgendes: 1. Die Lsgg. aller Alkalimetalle in fl. NH_3 zers. sich beim Stehen bei Zimmertemperatur im Rohre mehr oder minder langsam unter Entw. von H und B. von Metallamid nach der Gleichung: $MeNH_3 = MeNH_2 + H$. Durch Temperaturerniedrigung wird der Vorgang stark verlangsamt, aber nicht aufgehoben, wie man durch Zusatz eines spezifischen Wasserstoffkatalysators, z. B. Platinasbest, erkennbar machen kann. 2. Alle Alkalimetallhydride reagieren mit verflüssigtem NH_3 im Sinne der Gleichung:

$$MeH + NH_3 = Me \cdot NH_2 + H_2.$$

Die Hydride des Cä, Rb, K zers. sich schon beim F. des NH_3 (—78°), NaH erst gegen —40°, LiH bedarf selbst bei gewöhnlicher Temperatur mehrerer Tage, ehe es völlig in Amid verwandelt ist. Von den Amiden selbst sind diejenigen des Cä, Rb, K reichlich l., die des Na und Li swl. in NH_3.

Nachdem die Vff. die Lsgg. der Alkalimetalle in fl. NH_3 als wirkliche Lsgg. erkannt haben, können sie aus dem von JOANNIS mit seinen „Kalium- u. Natrium-Ammonium-Verbb." in ammoniakalischer Lsg. ausgeführten Molekulargewichtsbestst. den Schlufs ziehen, dafs die Lsgg. die Molekeln Na_2 u. K_2 zu nicht merklich dissociiertem Betrage enthalten; somit ist die übliche Annahme von der Einatomigkeit der Alkalimetalle, wie sie aus ihren Atomwärmen erschlossen wurde, für deren Lsgg. nicht gültig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 828—43. 10/3. [20/2.] Danzig. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Otto Ruff u. **Otto Johannsen**, *Über die Gewinnung von metallischem Lithium.* Die elektrolytische Gewinnung gröfserer Mengen metallischen Lithiums ist nicht leicht, sie gelingt gut nach der folgenden Methode: Als Zersetzungszelle dient ein Kupfergefäfs nach MUTHMANN, in welchem das Li-Salz durch den Lichtbogen eingeschmolzen wird. Die Anode besteht aus Retortengraphit, die Kathode aus zwei 4 mm starken Eisendrähten. Wenn bei 10 Volt Spannung und 100 Amp. Stromstärke elektrolysiert wird, so kann das an der Kathode sich abscheidende Metall von Zeit zu Zeit mit flachen Eisenlöffeln herausgehoben und von der rasch erstarrenden Schmelze abgegossen werden. Als Elektrolyten verwendet man zweckmäfsig Lithiumbromid mit einem Zusatz von 10—15% Lithiumchlorid. Dann beträgt die Stromausbeute 80% der Theorie. Die Reinigung des Metalls geschieht nach dem von BORCHERS („Elektrometallurgie", S. 26) angegebenen Verf. Als Verunreinigung wurde nur 0,17% Na gefunden. Der F. wurde in Übereinstimmung mit BUNSEN zu 180° gefunden. (Z. f. Elektrochemie **12**. 186—88. 9/3. [12/2.] Danzig. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

C. N. Pahl, *Neue Untersuchungen über Barium-, Strontium- und Bleipyrophosphat.* Vf. stellt folgende Salze dar: 1. $Ba_2 \cdot P_2O_7 + 2H_2O$ (amorph, schmilzt nicht beim Glühen). 2. $Ba_9H_2(P_2O_7)_5 + 9H_2O$ (wie oben). 3. $Ba_7H_2(P_2O_7)_4 + 5H_2O$ (wie oben; steht Salz 2. mit $Na_4P_2O_7$-Lsg. oder wird damit gekocht, so erhält man Salz 3., aber kristallinisch). 4. $Ba_5H_2(P_2O_7)_3 + 5H_2O$ (körnig-kristallinisch, schmilzt nicht beim Glühen). 5. $Ba_{14}H_8(P_2O_7)_9 + 12H_2O$ (warzenförmig, anscheinend regulär; schmilzt nicht beim Glühen). — 1. $Sr_2P_2O_7 \cdot 2^1/_2H_2O$ (anfangs gelatinös, dann unter Volumenverminderung körnig, schmilzt nicht beim Glühen). 2. $Sr_{19}H_2(P_2O_7)_{10} + 5H_2O$ (auch mit 20 u. mit 18 H_2O erhalten, wie oben). 3. $Sr_9H_2(P_2O_7)_5 + 12H_2O$ (auch mit 8 u. $3H_2O$ erhalten). [Mit $12H_2O$ mkr. Kristalle (regulär?), mit $8H_2O$ amorph, mit $3H_2O$ körnig]. — 1. $Pb_2P_2O_7 + 4H_2O$ (amorph, später kristallinisch; schmilzt leicht und erstarrt kristallinisch). 2. $Na_6Pb_7(P_2O_7)_5 + 5H_2O$ (feine, mkr. Nadeln, sonst wie oben). 3. $K_8Pb_{11}(P_2O_7)_7 + 8H_2O$ (wie oben). 4. $K_2Pb_{13}(P_2O_7)_7 + 3H_2O$ (vierseitige Tafeln, sonst wie oben). 5 $Na_2Pb_{13}(P_2O_7)_7 + 2H_2O$ (wie oben). 6. $Pb(OH)_2 + 3Pb_2P_2O_7 + H_2O$ (schmilzt leicht u. erstarrt kristallinisch). (Arkiv för Kemi **2**. I. Nr. 6. 1—8. 31/3. [8/2.] 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

Arthur Morley u. **G. A. Tomlinson**, *Überbelastung durch Dehnung und Erholung von Aluminium, Kupfer und Aluminiumbronze.* Belastet man einen Metalldraht bis zu einem bestimmten Gewicht, so tritt eine Streckung ein, die nach Aufheben der Belastung rasch verschwindet. Oberhalb eines Grenzwertes der Dehnung jedoch tritt erst eine langsame u. allmähliche Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes ein. Diese „elastische Grenze", d. h. das Maximalgewicht, bis zu welchem

die Streckung reversibel verläuft, ist bei den meisten harten Metallen beträchtlich grofs, bei Kupfer und Aluminium jedoch nicht. Die Vff. untersuchen den Betrag der zurückbleibenden Dehnung bei Al, Cu und Al-Bronze u. die Geschwindigkeit, mit der sie wieder verschwindet unter Variation der Belastung, der Zeit, während welcher diese einwirkt, und der Temperatur. (Philos. Mag. [6] **11**. 380—92. März.)
SACKUR.

Paul Speier, *Über die Selbstentzündung von Zinkstaub* (*Poussière*). Selbstentzündung von Zinkstaub kann dann eintreten, wenn feuchtes Material mit Luft in Berührung kommt. Bei gehöriger Verpackung in starke Fässer ist Selbstentzündung ausgeschlossen; auch beim Eintreten von W. ist ohne Luftzutritt eine Gefahr unmöglich. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **53**. 39—41. 20/1. Breslau.) BLOCH.

I. Bellucci und **E. Clavari**, *Über das höhere Oxyd des Nickels*. (Kurzes Ref. nach Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 234; C. **1905**. II. 1156. Vergl. auch BAUBIGNY, S. 325 u. 644.) Das aus den Nickelolsgg. mit den verschiedenen Oxydationsmitteln erhaltene *Nickelihydrat* besitzt einen je nach der Natur der verwandten Oxydationsmittel verschiedenen Oxydationsgrad. In der folgenden Tabelle sind die Grenzwerte angegeben, innerhalb deren die Zahlen für O bei Anwendung der verschiedenen Oxydationsmittel schwanken, Ni = 10 gesetzt:

Oxydationsmittel	in der Wärme	bei gewöhnlicher Temperatur	bei 0°
Kaliumpersulfat	14,6—14,8	13,6 —16,42	16,4 —16,45
Kaliumhypochlorit	14,8—15,8	15,6 —15,7	17,56—17,91
Brom	15,4—17,09	16,38—17,46	18,28—19,07
Kaliumhypobromit	14,7—17,0	16,4 —16,8	—
Elektrolytisches Chlor	—	15,2 —15,6	—

Man erreicht einen weit höheren Oxydationswert, wenn man die Nickelolsg. mit Carbonat alkal. macht statt mit KOH, u. wenn man die Ndd. statt mit W. mit K_2CO_3 wäscht. Vff. verweisen noch auf neuere, während des Druckes ihrer Arbeit erschienene Unterss. von ZEDNER (S. 17) hin, die im Widerspruch zu ihren eigenen Verss. stehen, nach denen die Existenz eines Oxyds, Ni_3O_5, in keiner Weise bewiesen erscheint. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 58—106. 28/2. 1906. [26/6. 1905.] Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

John Landin, *Radium in Schweden*. (Arkiv för Kemi **2**. I. Nr. 2. 1—7. — C. **1905**. II. 1661.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Chilesotti, *Über die elektrolytische Reduktion der Molybdänsäure in saurer Lösung. II. Über das elektromotorische Verhalten der Molybdänlösungen bei verschiedenen Reduktionsstufen*. (cf. S. 1084.) Das Auftreten einer neuen, tieferen Reduktionsstufe des Molybdäns mufs sich durch eine sprunghafte Änderung des Potentials an der Kathode der elektrolytisch reduzierten Molybdänsäurelsg. kenntlich machen. Als Kathode diente Pt, dessen Potentialdifferenz gegen die n. Kalomelelektrode nach dem Kompensationsverf. gemessen wurde. Die Lsg. wurde während der ganzen Dauer der Elektrolyse an H_2 gesättigt gehalten. Trägt man die zur Titration verbrauchte Menge $KMnO_4$ als Abszisse, die EMK. der Kathode in absoluter Zählung als Ordinate auf, so verläuft die Kurve in 3,5%ig. MO_3-Lsg. in 9-n. HCl kontinuierlich von —1,025 Volt —0,8, springt aber dann plötzlich auf —0,49 Volt, bei einer Zus., welche der Reduktion der MO_3 zu einer fünfwertigen Verb. entspricht. Diese scheint also das erste Reduktionsprod. der Molybdänsäure

zu sein. Dann bleibt das Potential während der weiteren Reduktion fast konstant, bis es kurz vor Beendigung derselben plötzlich von —0,45 auf 0,40 Volt springt. Für das Auftreten vierwertigen Molybdäns liegen demnach keine Anzeichen vor. In 4-n. HCl ist das Potential durchweg nach der positiven Seite verschoben, d. h. die Lsgg. haben stärkere Reduktionskraft. Der erste Sprung liegt wieder bei der Zus. der fünfwertigen Verb., der zweite jedoch schon bei einer 3,5-wertigen. Es ist jedoch nicht notwendig, das Auftreten einer Verb. M_2O_7 anzunehmen, da in noch verdünnterer (2,7-n.) HCl der zweite Knickpunkt verwischt ist, u. die Kurve stetig ansteigt. Offenbar wird die Diskussion dieser Kurven durch die verschieden starke Ionenbildung der einzelnen Wertigkeitsstufen und ihre ungleiche Komplexbildungstendenz erschwert. Auch die Farbdifferenzen in der konz. und verd. Salzsäure deuten auf solche Unterschiede hin. Möglicherweise gibt es beim Molybdän ebenso wie beim Chrom zwei verschiedene isomere Trichloride, deren Lsgg. purpurrot und grün sind. Ob auch Verbb. des zweiwertigen Molybdäns während der Reduktion entstehen, ist noch nicht als sichergestellt zu bezeichnen. (Z. f. Elektrochemie **12**. 173—83. 9/3. Elektrochem. Lab. des Ro. Museo Industriale Italiano di Torino.)
Sackur.

W. Nernst und **H. v. Wartenberg**, *Über den Schmelzpunkt des Platins und Palladiums.* Luftthermometrisch (in einer N_2-Atmosphäre) läfst sich der F. von Pt u. Pd messen, wenn man in einem Ir-App. arbeitet; doch stehen der Ausführung der Verss. praktische Schwierigkeiten entgegen. Die Vff. arbeiten mit dem Wannerschen Pyrometer. Als schwarzer Körper dient ein mit Eisenoxyd geschwärztes Magnesiaplättchen, das den Querschnitt eines Ir- (oder Platiniridium-)Ofens ausfüllt. Hinter dem Plättchen befindet sich der Pt-Draht, von zwei Ir-Drähten gehalten u. durch ein Zirkonröhrchen gegen Zerstäuben des Ir geschützt. Es wird das Mittel genommen zwischen den Pyrometertemperaturen, bei denen der betreffende Metalldraht einen sehr schwachen Strom gerade noch leitet, und bei denen er durchgeschmolzen ist. Im Mittel finden die Vff. den F. des Au bei 25,9, den des Pt bei 42,4 Wannergraden (letzteren mit einer eingeschalteten Rauchglasplatte gemessen). Aus der Eichung mit Au ergibt sich als F. des Pt 1777°. Die Einstellungen des Wannerpyrometers sind sehr genau. Das Instrument wird sorgfältig durchgeprüft, indem die Lichtintensitäten durch rotierende Sektoren mefsbar geschwächt werden. Es ergibt sich, dafs die Intensität bei dem benutzten Instrument proportional Ag^2 0,995α ist; ebenso wird die Schwächung durch das Rauchglas bestimmt. Aus dem Wien-Planckschen Gesetz folgt, dafs nach den Messungen der F. des Pt 1744° ist (F_{Au}. = 1064°). Nach einer zweiten Versuchsreihe, bei der Au, Pt, Pd, Au hintereinander geschmolzen werden, entsprechen die FF. folgenden Wannergraden: Au = 26,5 (1064°), Pt = 43,2 (1745°), Pd = 25,2 (1541°). Die Unsicherheit beträgt bei Pt ca. 5°, beim Pd ca. 3°, wobei angenommen ist, dafs die Strahlungskonstante (14600) auf $^1/_2$ % sicher bekannt ist. Die Angaben anderer Forscher bezüglich des F. von Pd stimmen mit den Angaben der Vff. ziemlich gut überein (1535—1549°), während für das Pt bisher stets kleinere Zahlen (1710—1729°) angegeben wurden. — Zum Schlufs geben die Vff. einige Winke für die Benutzung des Wannerpyrometers. (Ber. Dtsch. phys. Ges. **4**. 48—58. 28/2. [29/2*.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)
W. A. Roth-Berlin.

Richard Möhlau, *Notiz über Doppelsalze des Palladichlorids mit cyklischen Nitrilen.* Beim allmählichen Vermischen der Lsg. des Nitrils in der zehnfachen Gewichtsmenge konz. HCl u. einer mit Cl_2 gesättigten 10%ig. wss. Lsg. von $PdCl_2$ im Verhältnis von 2 Mol. einsäuriger Base zu 1 Mol. $PdCl_4$ entstehen rote bis gelbe Ndd. von Doppelsalzen. *Palladichloridpyridinchlorhydrat*, $PdCl_4 \cdot 2C_5H_5N \cdot HCl$,

zinnoberrote Prismen. — *Palladichlorid-o-phenylpyridinchlorhydrat*, $PdCl_4 \cdot 2 C_6H_5 \cdot C_5H_4N \cdot HCl$, goldgelbe Blättchen. — *Palladichloridchinolinchlorhydrat*, $PdCl_4 \cdot 2 C_9H_7N \cdot HCl$, mennigrote Prismen. — *Palladichlorid-α-methylchinolinchlorhydrat*, $PdCl_4 \cdot 2 C_{10}H_9N \cdot HCl$, zinnoberrote Prismen. — *Palladichlorid-o-phenylchinolinchlorhydrat*, $PdCl_4 \cdot 2 C_6H_5 \cdot C_9H_6N \cdot HCl$, orange Prismen. — *Palladichloridbenzothiazolchlorhydrat*, $PdCl_4 \cdot 2 C_6H_4 <^{N}_{S}> CH \cdot HCl$, orangerote Prismen oder Blättchen. Die tertiären Alkaloidbasen, *Chinin*, *Morphin*, *Atropin*, bilden unter denselben Bedingungen gelbe Ndd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 861—63. 10/3. [26/2.] Dresden.)

MEUSSER.

Andrew Gray, *Über Heuslers magnetische Legierungen von Mangan, Aluminium und Kupfer.* Von einer von HEUSLER erhaltenen Probe einer Legierung von 16% Mn, 8% Al, wenig Pb und dem Rest Cu wurden nach einer geeigneten mechanischen Vorbehandlung nach der magnetometrischen Methode Magnetisierungskurven aufgenommen. Die Legierung zeigte sich zunächst fast gar nicht magnetisch. Nach dem Erhitzen auf 400° und langsamer Abkühlung wurden sie jedoch magnetisch; es ergab sich, dafs eine Erhitzung auf 340° den stärksten Magnetismus hervorruft. Die Magnetisierungskurve zeigt starke Hysteresis an. Abkühlung auf die Temperatur der fl. Luft zeigt nur geringe Wrkg., vielleicht im Sinne einer Vergröfserung der magnetischen Suszeptibilität. Starkes Klopfen bei gewöhnlicher Temperatur vermindert den Magnetismus nicht, doch tritt eine solche beim Abschrecken der auf 400° erhitzten Legierung durch kaltes W. ein. Gleichzeitig weist die Oberfläche Sprünge und Risse auf. Wird diese abgeschreckte und nicht magnetische Probe in fl. Luft gebracht, so wird sie bei der tiefen Temperatur magnetischer, als sie es vorher war, zeigt jedoch nur eine geringe Hysteresis. Bei der Erwärmung auf Zimmertemperatur kehren die ursprünglichen magnetischen Eigenschaften wieder. Die Mikrostruktur dieser Legierungen läfst sich durch Ätzen mit Ammoniak gut erkennen. Die Unters. wird fortgesetzt. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 256—59. 6/3. [25/1.*] Glasgow. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

K. Friedrich, *Blei und Arsen.* IV. (Vgl. S. 1086.) Vf. arbeitete für Legierungen aus chemisch reinem Pb u. aus As (Glührückstand 0,23%) mit einem Gehalt von 0—34,4% As das Schmelzdiagramm aus. Da während des Abkühlens schon im fl. Zustande Entmischung eintritt, so ist es unmöglich, für das Schmelzdiagramm in allen seinen Teilen den wahren Verlauf anzugeben. Es ist aber mit Sicherheit anzunehmen, dafs das Diagramm in seiner wahren Gestalt aus einer eutektischen Geraden und zwei auf ihr sich schneidenden Kurvenstücken bestehen wird. Die eutektische Gerade liegt bei 292°, es mufs dahingestellt bleiben, ob sie lückenlos verläuft. Das eine kürzere Kurvenstück setzt beim Erstarrungspunkt des reinen Bleies ein. Durch Zusatz von As wird der Beginn der Kristallisation des Pb zunächst herabgedrückt, um später bei höheren As-Gehalten wieder anzusteigen. Der eutektische Punkt dürfte bei einer Konzentration von etwa 2,5—3% As zu suchen sein. Da ein Abfallen oder Horizontalwerden des nach der Arsenreihe gerichteten Kurvenstückes nicht beobachtet und nur eine eutektische Gerade nachgewiesen werden konnte, so können sich keinesfalls die Verbb. Pb_3As, Pb_3As_2, Pb_4As_3, PbAs oder Pb_2As_4 aus der Schmelze ausscheiden. Ebensowenig können, wie besondere Verss. zeigten, bei der Schmelzung unter einer Boraxdecke die Verbb. Pb_3As_4, Pb_4As_2 oder Pb_2As vorgelegen haben (DESCAMPS, C. r. d. l'Acad. des sciences **86**. 1065). Wo die Kurve ihr Maximum erreicht, resp. welche Zus. dem auf der Arsenseite sich ausscheidenden Körper zuzusprechen ist, war nicht zu ermitteln. Die Zahlen von HEYCOCK u. NEVILLE (J. Chem. Soc. London **61**. 1892) zeigen mit

den hier gefundenen gute Übereinstimmung. Die mikroskopische Unters. bestätigte die auf theoretischem Wege gezogenen Schlufsfolgerungen.

Zur notwendigen Best. der Zeitintervalle bei sehr rascher Abkühlung der Schmelzen bediente sich Vf. eines wie die ganze Anordnung im Original beschriebenen *Chronographen* von RICHARD FRÈRES in Paris. Unmöglich erwies es sich, durch die Analyse auch nur einen annähernd richtigen Wert für den Durchschnittsgehalt der Legierungen zu ermitteln; dieser wurde nach einem im Original angegebenen Verf. für die einzelnen Schmelzen berechnet. — Aus dem Schmelzdiagramm ist auch zu sehen, dafs Pb u. As durch einen Ausschmelzprozefs niemals vollständig voneinander getrennt werden können. Die Grenze, wo eine Trennung überhaupt erst möglich wird, liegt bei 2,5—3,0% Arsen; die Trennung des Pb von der eutektischen Legierung ist wegen der Nähe der FF. sehr schwer durchführbar. — Der gröfste Teil (ca. 75%) des im Werkblei vorhandenen As geht ins Saigerblei über. Der Rest bleibt in Form schwerfl. Verbb. mit Co, Ni u. Cu in den Saigerdörnern zurück. (Metallurgie 3. 41—52. Freiburg i/S. Metallograph. Lab. d. Bergakad.) BLOCH.

Rudolf Vogel, *Über Gold-Zink-Legierungen.* Weil das Zn sich sehr leicht bei den anzuwendenden Temperaturen oxydierte, u. bei stärkerem Erhitzen von Metallmengen, deren Au-Gehalt 30% überschritt, eine sehr heftige Rk. auftrat, so wurde zunächst in einem kleinen englischen Tiegel das Zn mit dem Gebläse erhitzt, wobei ein CO_2-Strom eingeleitet wurde. Sobald das Zn anfing zu schmelzen, wurde die Luftzufuhr des Gebläses vermindert und die abgewogene Menge Au als 1 mm starker Draht unter Umrühren eingetragen. Hierbei stieg die Temperatur beträchtlich. Nun wurde das Thermoelement eingeführt, der CO_2-Strom abgestellt und die Schmelze mit fein gepulverter Holzkohle bedeckt.

I. Zustandsdiagramm. In einer Tabelle des Originals sind die nach der Methode TAMMANNs verwerteten, ermittelten Resultate zusammengestellt. Die Schmelzkurve setzt sich nach dem Diagramm aus den Ästen vom F. des Au AB, BC, CD, DE, EF, FG zusammen mit den charakteristischen Punkten B bei 14% Zn, dem Maximum C bei 25%, sowie 3 Knicken, D, E, F, bei 35, 77, 88,5% Zn. Zu B, D, E, F gehören eutektische Horizontale. Dem Maximum C auf der Schmelzkurve entspricht die Verb. AuZn. Die Legierungen mit 0—25% Zn bilden zwei durch eine Lücke (von 12,5—16%) getrennte Reihen von Mischkristallen. Innerhalb dieser Lücke zerfällt die Schmelze bei 670° in ein eutektisches Gemenge der beiden gesättigten Mischkristalle. Die Legierungen zwischen 25—31% enthalten Mischkristalle mit 31% Zn. Dem Punkt D entspricht die Verb. Au_3Zn_5 mit 35,59% Zn. Bei der Temperatur der zu E gehörenden eutektischen Horizontalen bildet sich eine dritte Verb., $AuZn_8$ (ca. 486°). Längs des Kurvenastes EF scheidet sich die Verb. primär aus der Lsg. ab. Wenn die Temperatur auf 438° gesunken ist, wird das Gleichgewicht wieder nonvariant, indem ein gesättigter Mischkristall F', 81% Zn entsprechend, gebildet wird.

II. Die Struktur der Legierungen entspricht nach den mkr. Unterss. dem aus dem Diagramm gezogenen Folgerungen. Die Schliffflächen mufsten mit Königswasser oder mit HNO_3 angeätzt werden. Vgl. die Abbildungen im Original. Die goldreichen, gelbgrünen Legierungen (0—12% Zn) sind etwa so hart wie reines Au, nicht spröde. Zwischen 16 und 31% Zn zeigen die Legierungen körnigen bis glasigen Bruch von rötlicher Färbung. Legierungen mit über 31% Zn sind infolge Anwesenheit der Kristalle Au_3Zn_5 hart und spröde, ritzen Gufsstahl. Die Sprödigkeit scheint in den Verbb. zwischen 35 und 61% Zn noch erhöht zu sein. Diese Legierungen besitzen glänzende, glasige Bruchflächen von silberweifser Farbe und

grofser Polierbarkeit. Mit wachsendem Zn-Gehalt nimmt die Sprödigkeit wieder ab. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 319—32. 3/3. [11/1.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

Rudolf Vogel, *Über Gold-Kadmium-Legierungen*. Im Anschlufs an vorstehende Arbeit wurden die Legierungen des Au mit Cd untersucht (vgl. auch Z. f. anorg. Ch. **45**. 11; C. **1905**. I. 1633 und Z. f. anorg. Ch. **46**. 60; C. **1905**. II. 746). Die F.-Kurve der Au-Cd-Legierungen sinkt von reinem Au geradlinig bis zu einem Knickpunkt *B* bei 623° (30 % Cd). Ein zweiter Knickpunkt *C* liegt bei 493° (63 % Cd). Die Kurve fällt dann steiler zu dem eutektischen Punkt *D* bei 303° (87 % Cd) und steigt dann wenig zu dem höher liegenden F. des reinen Cd. Die Schmelzen von 0—18 % Cd scheiden kein reines Au, sondern Mischkristalle ab, deren Endglied 18 % Cd entspricht. Bei wachsendem Gehalt an Cd kristallisiert aus der Schmelze eine Verb. der Zus. Au_4Cd_3 mit 30,07 % Cd. Von dort ab kristallisieren bei Vergröfserung des Cd bis 51 % Mischkristalle. Von 51—63 % Cd bildet der gesättigte Mischkristall (51 % Cd) das primäre Ausscheidungsprod., während sich sekundär aus der restierenden Lsg. bei 492° eine zweite Verb. $AuCd_3$, welche von MYLIUS und FROMM schon auf anderem Wege erhalten wurde, abscheidet. Diese bildet mit den Cd-reicheren Schmelzen keine Mischkristalle, aber bei 303° in der Zus. des Punktes *D* mit reinem Cd ein Eutektikum. Da die Konzentrationen der Verbb. Au_4Cd_3 und $AuCd_3$ nahezu mit den Schnittpunkten der Kurvenäste *AB*, *bBC*, bezw. *BC* und *cCD* (vgl. Original) zusammenfallen, so werden die 3 theoretisch möglichen Fälle für diese Erscheinung diskutiert und nachgewiesen, dafs es sich sehr wahrscheinlich um ein nonvariantes Gleichgewicht mit nur einer Kristallart handelt, wobei die Verb. gerade mit dem Punkt *b* zusammenfällt.

Die Struktur der Legierungen war Gegenstand einer mkr. Unters. u. bestätigte die Resultate der thermischen Analyse. Die Schliffflächen wurden, je nach dem Cd-Gehalt, mit Königswasser oder HNO_3 behandelt. Die Härte der Legierungen ist am gröfsten bei einem Gehalt von 18—30 u. 51—63 % Cd. Die Sprödigkeit scheint am gröfsten bei Legierungen mit 51—63 % Cd. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 333—46. 3/3. [11/1.].) MEUSSER.

Organische Chemie.

Ernst Hartmann, *Über Ozonide*. Sammelreferat der Arbeiten über die Wirkung des Ozons auf organische Verbb. (Naturw. Rundsch. **21**. 93—94. 22/2.) BLOCH.

L. Rosenthaler, *Notiz über die beim Mischen von Chloroform und Äther eintretende Temperaturerhöhung*. Beim Zusammenmischen von absol. Chlf. und absol. Ä. von gleicher Temperatur (15°) stieg letztere um 12—15°, beim nochmaligen Zusatz einer der beiden Fll. zu dem wieder abgekühlten Gemisch um 2—6°. Auch Bromoform und Ä. gaben eine kleine Temperaturerhöhung. Letztere wird wahrscheinlich dadurch verursacht, dafs sich durch Addition Verbb. bilden, welche vierwertigen O enthalten, wie z. B. $(C_2H_5)(CCl_3)O(C_2H_5)(H)$. (Arch. der Pharm. **244**. 24—25. 13/3. [15/1.] Strafsburg i/E. Pharmaz. Inst. der Univ.) HAHN.

Louis Henry, *Über die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Isobutylenoxyd*, $(CH_3)_2C \cdot O \cdot CH_2$. Das Isobutylenoxyd, Kp. 51—52°, entsteht durch Einw. von pulverisiertem KOH auf *α-Isobutylenchlorhydrin*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$, dieses wiederum durch Einw. von CH_3MgBr auf Monochloraceton oder Monochloressigester. — Dieses Isobutylenoxyd verbindet sich unter starker Wärmeentw. mit HCl (Gas oder konz.

wss. Lsg.) zum *β-Isobutylenchlorhydrin*, $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2OH$. Beide Chlorhydrine bilden farblose, etwas dickliche Fll. von angenehmem Geruch, die sich in physikalischer u. chemischer Beziehung deutlich voneinander unterscheiden. Das *β*-Chlorhydrin sd. bei 132—133°, das *α*-Chlorhydrin bei 126—128°, die korrespondierenden *Chloracetine* bei 160—161°, bezw. 153—154°. Das *α*-Chlorhydrin schm. bei —20°, das *β*-Chlorhydrin erstarrt dagegen in einer Kältemischung aus CO_2 und Ä. nicht. Beide Chlorhydrine sind in k. rauchender HCl l.; bei 60° scheidet die Lsg. des *α*-Chlorhydrins *Isobutylenchlorid*, $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2Cl$, Kp. 108—109°, ab, während das *β*-Chlorhydrin bei dieser Temperatur abgesehen von einer kleinen Menge Äther, $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CCl(CH_3)_2$, die sich gebildet hat, unverändert bleibt. In einem Gemisch aus 1 Vol. konz. HNO_3 und 2 Vol. H_2SO_4 löst sich das *α*-Chlorhydrin einfach auf, während das *β*-Chlorhydrin unter diesen Bedingungen in den *Salpetersäureester*, $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$, übergeht. Durch ein Gemisch aus gleichen Vol. gewöhnlicher und rauchender HNO_3 wird das *α*-Chlorhydrin gel., in der Kälte aber kaum angegriffen, das *β*-Chlorhydrin dagegen bereits in der Kälte unter Entw. nitroser Dämpfe oxydiert, vermutlich zu Chlorisobuttersäure. $NaNO_2$ verwandelt das *β*-Chlorhydrin in Ggw. verd. H_2SO_4 in den nicht destillierbaren *Salpetrigsäureester*, $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$, was beim *α*-Chlorhydrin nicht der Fall ist. Das *α*-Chlorhydrin sd. endlich unter n. Druck unzers., während das *β*-Chlorhydrin bei der Dest. einen geringen HCl-Verlust erleidet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 493—97. [26/2.*].) DÜSTERBEHN.

E. Jungfleisch u. **M. Godchot**, *Über die l-Milchsäure.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 56. 203; **140**. 719; C. **1904**. II. 586. 641; **1905**. I. 1138.) Zur Darst. der l-Milchsäure verwandelt man zunächst das reine Chininsalz, wie dies beim d-Laktat (l. c.) angegeben ist, in das Zn-Salz, hält aber während der ganzen Operation die Fl. auf etwa 0° u. vermeidet peinlich jeden Überschufs an $Ba(OH)_2$ und scheidet alsdann aus dem Zn-Salz die freie S. ab. Trotz dieser Vorsichtsmafsregeln enthalten die ersten Kristalle des Zn-Salzes stets eine gewisse Menge des rac. Laktats; die beiden Formen werden durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Das reine Zn-Salz der l-Milchsäure gleicht in Aussehen u. Löslichkeit sehr dem Zn-Salz der d-Säure. Das $[\alpha]_D$ der wss. Lsg. des l-Zinklaktats nimmt mit der Verdünnung stark zu; 5, 2,5, 1,25 u. 0,512%ig. Lsgg. zeigten $[\alpha]_D^{12}$ von +5° 66', +8° 00', +10° 00' u. +12° 5'. — Um die l-Milchsäure in kristallinischer Form zu erhalten, dunstet man die wss. Lsg. im Vakuum bei 30° bis zur Gewichtskonstanz ein, schmilzt den Sirup sofort in eine Röhre ein und kühlt ihn mehrere Tage auf —10° ab. Die sich abscheidenden prismatischen Blättchen sind äufserst hygroskopisch und schm. bei etwa 26—27°. Die wss. Lsg. der l-Milchsäure dreht nach links, u. zwar nimmt das Drehungsvermögen mit steigender Verdünnung ab; Lsgg. von 4,856, bezw. 2,428 g sehr reiner, sirupöser l-Milchsäure in 100 ccm W. zeigten das $[\alpha]_D^{12}$ —2° 90', bezw. 2° 25', eine Lsg. von 1,2371 g kristallisierter l-Milchsäure in 100 ccm k. W. unmittelbar nach der Auflösung das $[\alpha]_D$ —2° 26'. Der letztere, anscheinend zu hohe Wert findet darin seine Erklärung, dafs die sirupöse l-Milchsäure eine geringe Menge der stark nach rechts drehenden *l-Laktylmilchsäure* enthalten hat. Wie die d- und rac.-Milchsäure kondensiert sich auch die l-Milchsäure in konz. wss. Lsg. zu Laktylmilchsäure, welche durch h. W. zum grofsen Teil wieder zerlegt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 515—18. [26/2.*].) DÜSTERBEHN.

M. Z. Jowitschitsch, *Zu den Synthesen der Acetessigesterderivate.* Die Verluste bei der Darst. des *Chloroximidoessigesters* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 151; C. **1902**. II. 411) aus $NaNO_2$, HCl und Isonitrosoacetessigester in HNO_3-Lsg. führte der Vf. auf die Einw. des bei der Rk. sich bildenden Chlors auf die Isonitroso-

verb. und die Umlagerung der intermediär entstehenden Essigesternitrolsäure in das Hyperoxyd des Diisonitrosobernsteinsäureesters zurück. Der Vf. hat jetzt ein Verf. gefunden, nach welchem die Nitrolsäure frei von dem öligen Hyperoxyd fast quantitativ gewonnen wird. — Läfst man auf 1 Mol.-Gew. des aus $NaNO_2$ und Acetessigester in HNO_3-Lsg. dargestellten *Isonitrosoacetessigesters*, $CH_3\cdot CO\cdot C(:NOH)\cdot CO_2C_2H_5$, 1 Mol.-Gew. HNO_3 (D. 1,15) einwirken, so erhält man, ohne dafs sich Stickstoffoxyd entwickelt, unter Selbsterwärmung eine farblose Lsg., aus der sich nach dem Verdünnen mit W. die *Essigesternitrolsäure*, $C(NO_2)(:N\cdot OH)\cdot CO_2C_2H_5$, durch Ä. ausschütteln läfst. — Fügt man zu der in der eben hinreichenden Menge Ä. gelösten Nitrolsäure überschüssige HCl (D. 1,2; verdünntere beeinträchtigtigt die Ausbeute) und extrahiert die mit W. verd. Lsg. mit Ä., so hinterbleibt beim Verdunsten desselben der *Chloroximidoessigester*, $CCl(:N\cdot OH)\cdot CO_2C_2H_5$, in quantitativer Ausbeute.

Nach dem bisherigen Darstellungsverf. des Chloroximidoessigesters wurde ein öliges Nebenprod. erhalten, das wohl gröfstenteils aus dem oben erwähnten Hyperoxyd bestand, nach dem Waschen mit W. aber stets die Halogenrk. zeigte. Da diese durch Halogensubstitutionsprodd. der Nitrolsäure und des Chloroximidoessigesters (Cl in der NOH-Gruppe) veranlafst sein konnte, hat der Vf. Chlorgas auf diese Körper in wss. und äth. Lsg. einwirken lassen. Die Nitrolsäure gab unter diesen Bedingungen den Chloroximidoester neben dem erwähnten Hyperoxyd und nicht näher untersuchten Prodd. Der Chloroximidoester wurde bei der genannten Rk. gröfstenteils zerstört, wodurch die schlechten Ausbeuten der bisherigen Verff. an Chlorester erklärt sind. — Bei 15-stünd. Stehen seiner äth. Lsg. der Essigesternitrolsäure mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Br, entstand neben einem die Augen sehr heftig reizenden Öl der *Bromoximidoessigester*, $CBr(:N\cdot OH)\cdot CO_2C_2H_5$, der auch aus dem Chlorester in äth. Lsg. durch Brom erhalten wurde. Er kristallisierte aus Ä. oder Gasolin in kleinen, bei 85—86° schm. Nadeln von äufserst brennendem Geschmack, war ll. in Ä. und Bzl., schwerer in W. und Gasolin, fast unl. in CS_2. Mit $AgNO_3$ liefs sich aus ihm bei Ggw. von konz. HNO_3 alles Brom ausfällen. Mit Anilin gab er den *Phenylisonitrosoglykokollester*, $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NOH)\cdot CO_2C_2H_5$. Beim Kochen mit verd. HCl schied er Hydroxylamin ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 784—88. 10/3. 1906. [30/12. 1905.] Belgrad.) SCHMIDT.

C. Paal u. Erich Weidenkaff, *Über die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Aminosäureester.* Nachdem die Vff. bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1686; C. **1905**. I. 1534) über die Gewinnung von Diphenyloxäthylamin, $H_2N\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$, aus Glykokollester u. Phenylmagnesiumbromid berichtet haben, wird jetzt die Rk. zwischen *Diäthylaminoessigester* u. *Äthylmagnesiumjodid*, bezw. *Phenylmagnesiumbromid* beschrieben. Die Rk. verläuft der früher beschriebenen analog. Der *Diäthylaminoessigester* wurde aus Bromessigester und Diäthylamin in äth. Lsg. erhalten; Kp_{40}. 72—74°. — *Diäthyloxäthyldiäthylamin*, *Diäthylaminomethyldiäthylcarbinol*, $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot OH$, ist ein farbloses Öl, Kp. ca. 190°, Kp_{35}. 80 bis 85°, mischbar mit A., Ä., Essigester, Bzl., wl. in W. Saures Sulfat, $C_{10}H_{23}ON\cdot H_2SO_4$, Nadeln (aus Alkohol + Ä.), F. ca. 74—76°. Pt-Salz, $(C_{10}H_{23}ON\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$, rotbraune, säulenförmige Kristalle, F. 130—132°. Au-Salz, gelbe Nadeln (aus A. + Ä.), F. 112—114°, scheint die Zus. $C_{10}H_{21}N\cdot HAuCl_4$ zu haben, also einer durch Abspaltung von W. entstandenen Base zu entsprechen.

Diphenyloxäthyldiäthylamin, *Diäthylaminomethyldiphenylcarbinol*, $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$, Kristallmasse, F. 47—49°, Kp_{40}. 197°, wl. in Wasser, PAe., sonst ll. Chlorhydrat, $C_{18}H_{23}ON\cdot HCl$, Blättchen (aus A. + Ä.), F. 166—167°, sll. in A., Ä. Pt-Salz, $(C_{18}H_{23}ON\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$, gelbrote Tafeln, F. 185—186°, ll. in h. W. und A.

Au-Salz, $C_{18}H_{22}ON \cdot HAuCl_4$, F. 125—126°, ll. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 810 bis 813. 10/3. [16/2.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) PRAGER.

C. Hugh Neilson, *Inversion von Stärke durch Platinschwarz.* Stärke wurde, um sie zu sterilisieren, gekocht, dann gekochtes destilliertes W. zugefügt, um die Konzentration der Lsg. in einer bestimmten Gröfse konstant zu erhalten. Die Flasche, in der die Stärkelsg. und das Platinschwarz zusammen gekocht wurden, war ebenfalls sterilisiert. Das Gemisch wurde unter Verschlufs bei 40° aufbewahrt. Zu gleicher Zeit wurde ein Kontrollversuch ohne Platinschwarz ausgeführt. Ab und zu wurden die Flaschen geschüttelt, um das Platinschwarz zu verteilen. Der gebildete Zucker wurde qualitativ und quantitativ nach der HAINESschen Methode (Modifikation der von PAVY angegebenen) bestimmt. Umgekehrt wurde die unveränderte Stärke mit LUGOLscher Lsg. nachgewiesen. Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, dafs Platinschwarz Stärke spaltet und wahrscheinlich Maltose liefert. Die Prodd. der Hydrolyse hemmen den weiteren Abbau. Je höher die Konzentration der Stärke war, um so langsamer wirkte das Platin. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 412—15. Physiol. Depart. of St. Louis Univ.) ABDERHALDEN.

Nora Renouf, *Die Konstitution von Dihydrolaurolen und Dihydroisolaurolen; zwei Kohlenwasserstoffe abzuleiten von gewissen Kampferderivaten.* (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 157—61. 17/2. 252—54. 3/3. [13/2.*] London. — C. **1906**. I. 332 und 907.) LEIMBACH.

M. B. Thomas und **H. O. Jones**, *Eine Reihe optisch-aktiver Stickstoffverbindungen, welche die Allylgruppe enthalten.* In Fortsetzung ihrer früheren Verss. (Proc. of the Cambridge Philos. Soc. **13**. 33; C. **1905**. I. 926) über Zusammenhang von Konstitution und optischer Aktivität untersuchen die Vff. folgende Salze einer zusammenhängenden Serie optisch-aktiver Stickstoffderivate zum Vergleich der optischen Aktivität des basischen Ions. Die Auflösung der Verbb. in ihre optisch-aktiven Komponenten geschah nach der Methode von POPE und PEACHEY. Die Werte beziehen sich auf verd. wss. Lsg. bei 15°. Die Werte für die Ionen nehmen mit steigender Temperatur etwas ab:

Base	F. des Jodids	Salz	F. des Salzes	Lösungsmittel	$[M]_D$ für das Salz	$[M]_D$ für das basische Ion
Phenylmethylallyläthylammonium	—	d-Bromkampfersulfonat	138—139°	Aceton	+291°	+14°
Phenylmethylallylpropylammonium	110°	„	169—170°	„	+381,5°	+104,5°
Phenylmethylallylisopropylammonium	172°	d-Kampfersulfonat	167—168°	Aceton + Toluol	—49,3°	—102°
Phenylmethylallylisobutylammonium	143°	„	173°	Aceton	—6,26°	—58°
Phenylmethylallylisoamylammonium	135°	„	155°	Methylal	+33,5°	—18,2°

(Proc. of the Cambridge Philos. Soc. **13**. 190—91. 27/11. 1905.) POSNER.

E. Mohr, *Dritte Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion.* (Vergl. S. 1091.) Nachdem Vf. durch die vorausgegangene Unters. erkannt hatte, unter welchen Bedingungen *phenylcarbaminsaures Barium* aus wss. Lsg. ausfällt, gelang es jetzt leicht, nachzuweisen, daſs bei der Umwandlung von *Benzoylchloramid* in Anilin mittels überschüssigen Alkalis *Phenylcarbaminat* als Zwischenprod. auftritt. Die Frage nach den bei der *Hofmannschen Reaktion* auftretenden Zwischenprodd. ist jetzt dahin zu beantworten: aus Benzoylchloramid und einem Äquivalent Alkali entsteht Phenylisocyanat:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NHCl + KOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot N : CO + KCl + H_2O,$$

bei Anwendung von zwei oder mehr Äquivalenten Alkali entsteht jedoch nicht Isocyanat, sondern Carbaminat:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NHCl + 2KOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2K + KCl + H_2O.$$

Hypothetisch bleibt jetzt für den Mechanismus der HOFMANNschen Rk. nur noch das Zwischenprod. $C_6H_5 \cdot N : C(OK)Cl$.

Für die Darst. von *Benzoylchloramid* nach dem Verf. von GRÄBE u. ROSTOVZEW, (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2750; C. **1902**. II. 639) enthält das Original genaue Ausführungsvorschrift. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 228—38. 24/2. [8/1.] Heidelberg. Univ.-Lab.) PRAGER.

C. Graebe u. Hermann Kraft, *Über Oxydationsschmelzen.* Die ersten Angaben über oxydierende Wrkgg. des schm. Alkalis rühren von DUMAS u. STAS her, die 1840 zeigten, daſs man auf diesem Wege Alkohole u. Äther in SS. überführen kann. Technische Bedeutung erlangte die Rk. bei der Alizarindarst.; hierbei machte die Industrie gleichzeitig die wichtige Beobachtung, daſs bei der Umwandlung der Anthrachinonsulfosäure in 1,2-Dioxyanthrachinon ein Zusatz von Oxydationsmitteln (KNO_3 oder $KClO_3$) sehr vorteilhaft ist. — Als GRAEBE u. HÖNIGSBERGER (LIEBIGs Ann. **311**. 269; C. **1900**. II. 378) dann nach dem gleichen Prinzip die Chrysensäure aus Chrysochinon darstellten, bewährte sich das *Bleisuperoxyd* als geeignetstes Oxydationsmittel, das auch bei den folgenden Oxydationsschmelzen angewendet wurde, falls es nicht durch das milder wirkende *Bleioxyd* zu ersetzen war. — Vff. führten die Schmelzen in einem Nickeltiegel aus, der im Ölbade erhitzt wurde; eine gute Durchmischung der Schmelze mit dem allmählich zugefügten Oxydationsmittel lieſs sich am besten durch stetiges Umrühren mittels eines Eisenspatels erreichen, der mit einer Turbine verbunden war. — Es genügte meist, die Temperatur auf 200—220° zu halten, nur selten waren 250—260° erforderlich. — Für Operationen im kleineren Maſsstabe wirkt KOH besser als NaOH, da die M. leichter flüssig bleibt, und die Temperatur nicht so hoch gesteigert werden muſs. — Ein Vergleich der Oxydationsschmelzen mit den gewöhnlichen Alkalischmelzen ergab durchweg, daſs die Rk. bei wesentlich niedrigerer Temperatur vor sich geht, bessere Ausbeuten und reinere Prodd. liefert. — Bei o- u. p-Verbb. tritt die Oxydation meist gleich leicht ein, gibt aber bei den p-Derivaten häufig bessere Ausbeuten; die *m*-Verbb. erfordern stärkere Wärmegrade und längeres Schmelzen. — Im allgemeinen wurden bei Verss. in etwas gröſserem Maſsstabe (20 g) bessere Ausbeuten erzielt, als beim Verschmelzen relativ kleiner Quantitäten (5 g), da hier die Alkalimenge nicht so groſs zu sein braucht. — Ob die gemachten Erfahrungen eine industrielle Verwertung — z. B. für die Darst. von Salicylsäure — zulassen, steht noch nicht fest; für präparative Arbeiten — speziell für die Darst. der Oxyisophtalsäuren — haben sie sich als sehr nützlich erwiesen.

Die Einw. des schm. KOH auf die Kresole beginnt bei 210—220°, liefert aber

nur wenig S.; erst nach Zusatz von PbO_2 wird auch bei dieser niedrigen Temperatur die Ausbeute eine reichliche. — 5 g *o-Kresol* wurden mit 50 g Ätzkali von 88—90% und 10 g W. unter langsamem Eintragen von 34 g Bleisuperoxyd 1 Stde. auf 210—220° (Badetemperatur) erhitzt; das durch Reduktion entstandene PbO hatte sich dann gröfstenteils kristallinisch abgeschieden u. wurde nach dem Neutralisieren der Hauptmenge des Alkalis mit H_2SO_4 abfiltriert. Dem angesäuerten Filtrat liefsen sich mittels Ä. 4,2 g *Salicylsäure* entziehen. — Bei Verwendung von 20 g o-Kresol, von welchen 4 g zurückerhalten wurden, stieg die Ausbeute auf 86% der Theorie, während ohne Zusatz von PbO_2 sich aus 5 g $o-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ nur 0,25 g Salicylsäure bildeten. — 5 g *p-Kresol* lieferten bei 200—220° 4,8 g *p-Oxybenzoesäure*, während aus 5 g *m-Kresol* nach 2½-stündigem Verschmelzen mit KOH + PbO_2 bei 260° nur 3,9 g *m-Oxybenzoesäure* erzielt wurden. — *Thymol* blieb in der 210—220° h. Oxydationsschmelze fast unverändert und verbrannte, bezw. verharzte bei 250—260°; *Eugenol* wurde im wesentlichen zu *Isoeugenol* umgelagert. — *1,3,4-Xylenol* wurde bei 1-stünd. Erhitzen mit KOH auf 220° kaum angegriffen; unter Zusatz von PbO_2 konnten aber reichliche Mengen *Oxy-4-isophtalsäure*, $(HO)^4C_6H_3(COOH)_2^{1,3}$, gewonnen werden, die bei 310° (korr.) schm. und sich mit $FeCl_3$ intensiv rot färbte. — Am besten war die Ausbeute, wenn man mit 6 Mol. PbO_2 oxydierte; bei Verwendung von nur 3 Mol. Superoxyd blieb die Hälfte des Xylenols unverändert. In beiden Fällen entstand jedoch nur wenig in Chlf. l., durch die violette $FeCl_3$-Rk. charakterisierte *m-Homosalicylsäure*, $(CH_3)^1 \cdot C_6H_3(OH)^4 \cdot (COOH)^3$.

Die Toluylsäuren lassen sich durch die Oxydationsschmelze leicht in Phtalsäuren überführen. Aus 5 g der *p-Säure*, 40 g KOH, 8 g W. und 30 g PbO_2 wurde bereits nach ½-stünd. Erhitzen auf 220—230° nahezu die theoretische Menge *Terephtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2^{1,4}$, gewonnen; für die Oxydation der *m-Toluylsäure* werden zweckmäfsig etwas mehr KOH und W. verwendet: 5 g liefern dann 4,2 g *Isophtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2^{1,3}$. — 10 g *o-Säure* ergaben 7 g (roher) *Phtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2^{1,2}$, und kleine Quantitäten einer braunen, in W. wl., bei 270 bis 280° schm. S., die sich ebenfalls bildete, als *Phtalsäureanhydrid* mit KOH und PbO_2 bei 220° verschmolzen wurde. Die Ausbeute an der durch eine schwach grüne Fluoreszenz der alkal. Lsgg. leicht kenntlichen S. war jedoch auch hier gering, da sich vorwiegend Phtalsäure bildete. — Die bisher nur sehr schwer zugängliche *2-Oxyisophtalsäure*, $C_6H_3(OH)^2(COOH)_2^{1,3}$, läfst sich bequem durch 1-stünd. Verschmelzen von 20 g technischer *o-Kresotinsäure* mit 120 g KOH, 95 g PbO_2 und 24 g W. zu 87% der Theorie gewinnen. Da in der Oxyisophtalsäure ähnlich wie im Pyrogalloldimethyläther u. 2-Oxy-*m*-xylol das Hydroxyl zwischen 2 anderen Gruppen (hier COOH) steht, so hofften Vff., durch Behandeln der S. oder ihres Methylesters mit N_2O_3, $FeCl_3$ oder CrO_3 zu einem Zweikernchinon zu gelangen; die Verss. schlugen jedoch fehl — ein Zeichen, dafs die Chinonbildung beim Ersatz von Methoxyl oder Methyl durch 2 Carboxyle zum mindesten sehr erschwert wird. — *2-Oxyisophtalsäuredimethylester*, $C_{10}H_{10}O_5$. Wurde durch direkte Methylierung der S. mit $CH_3 \cdot OH$ + HCl zu 93% der Theorie gewonnen; F. 72°; ll. in A., Ä., Bzl. — Beim Behandeln einer alkal. Lsg. der S. mit Dimethylsulfat entstand die von SCHALL schon auf anderem Wege dargestellte, bei 216—218° schm. *2-Methoxyisophtalsäure*, $C_9H_8O_5$.

Da die Toluolsulfosäuren beim Verschmelzen mit Alkali allein in Kresole übergehen, war es von Insteresse festzustellen, ob sie in der Oxydationsschmelze zuerst Benzoesulfosäure oder direkt Benzoesäure geben würden; als *p-Toluolsulfosäurechlorid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot Cl$, mit KOH und 3 oder 4 Mol. PbO_2 verschmolzen wurde, entstand *Benzoesäure* neben nur kleinen Quantitäten in Chlf. unl. *p-Oxybenzoesäure;* der gröfste Teil der S. war also oxydiert und gleichzeitig der SO_3H-Rest durch H ersetzt worden. — Wenn das gleiche Chlorid mit KOH allein erhitzt

wurde, bildete sich bei 210—220° weder Benzoesäure, noch Kresol. — *Phenol* liefert beim Verschmelzen mit KOH nach BARTH neben Salicylsäure und *m*-Oxybenzoesäure hauptsächlich Diphenole; setzt man PbO_2 hinzu, so bleibt selbst bei 250° noch viel Phenol unverändert, und die Ausbeute an *Salicylsäure* ist relativ klein, an Diphenolen aber = 0. Vermutlich sind letztere als Vorstufen der ersteren aufzufassen. — Aus *Fluoren* (I.) + KOH haben WEGER u. DOERING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 878; C. **1903**. I. 972) höchstens 9% *o-Phenylbenzoesäure*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, erhalten; auch durch Eintragen von PbO_2 läfst sich die Ausbeute nur auf etwa 28% steigern; es ist daher zweckmäfsiger, das Fluoren zunächst zu *Fluorenon* (II.) zu oxydieren und dann letzteres zu verschmelzen; man erhält so aus 50 g Fluoren 40 g *o*-Phenylbenzoesäure. — *Chinasäure*, $(OH)_4C_6H_7(COOH)$, liefert beim Schmelzen mit KOH allein nur ca. 12% *Protokatechusäure*, $(OH)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot COOH$; fügt man PbO_2 oder noch besser PbO hinzu, so tritt bereits bei 140—150° die Oxydation ein, und man erzielt 43,6, bezw. 65% der Theorie an Protokatechusäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 794—802. 10/3. [12/2.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

I. $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH_2$ II. $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CO$

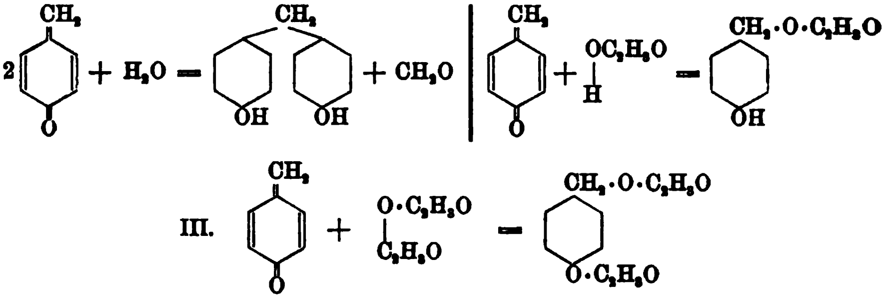
K. Auwers, *I. Über Beziehungen zwischen Konstitution und Beständigkeit bei den Kondensationsprodukten organischer Basen mit substituierten Oxybenzylbromiden.* Vf. hat schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2888; **34**. 4256; C. **96**. I. 30; **1902**. I. 305) beobachtet, dafs die aus den *Oxybenzylbromiden* (*Pseudophenolen*) mit Aminen entstehenden Basen sich bezüglich ihrer Beständigkeit sehr verschieden verhalten. Es hat sich gezeigt, dafs der Grad der Beständigkeit dieser Prodd. sowohl von der Natur des angewandten Amins, als auch von der Konstitution des betreffenden Pseudophenols oder Phenols abhängt. Um diesen Zusammenhang aufzuklären, hat Vf. die in den folgenden Arbeiten beschriebenen umfangreichen Verss. angestellt, in denen 17 Phenole oder Pseudophenole mit NH_3, Methyl-, Äthyl- und Benzylamin, Diäthyl- und Diamylamin, Anilin und Methylanilin, β-Naphtylamin, Piperidin, Pyridin und Chinolin kondensiert wurden. Bezüglich der Zus. der Kondensationsprodd. wurde die schon früher aufgestellte Regel bestätigt gefunden, dafs aus aliphatischen, primären Aminen Körper vom Typus $Ar \cdot CH_2 \cdot N(Alph) \cdot CH_2 \cdot Ar$, aus aromatischen dagegen solche vom Typus $Ar \cdot CH_2 \cdot NH \cdot Ar$ entstehen. Eine besondere Regelmäfsigkeit zeigten die *Benzylamin*derivate. Hier entstanden aus den drei *Pseudocumenoltribromiden* stets die tertiären Basen, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot Ar)_2$, während die anderen Pseudophenole sekundäre Basen, $C_6H_5 \cdot CH_2NHCH_2Ar$, lieferten. Während hier die Konstitution des Bromids den Verlauf der Rk. besonders beeinflufst, kann auch die einwirkende Base einen bestimmenden Einflufs ausüben, so nimmt das m-Xylidin eine charakteristische Sonderstellung ein. Die Beständigkeit der Kondensationsprodd. wurde gegen k. und h. verd. Natronlauge, 100%igen Eg. gegen kochendes Essigsäureanhydrid und beim längeren Erhitzen auf dem Wasserbad geprüft. Die für die Aufarbeitung der erhaltenen Prodd. benutzten Methoden werden genau beschrieben und die Resultate in umfangreichen Tabellen zusammengestellt, bezüglich derer auf das Original verwiesen werden mufs.

Für die Abhängigkeit der Beständigkeit von der Natur des Aminrestes haben sich bestimmte Gesetzmäfsigkeiten nicht ergeben, wohl aber eine Anzahl empirischer Regeln. Am beständigsten waren die Derivate des β-Naphtylamins, während diejenigen des α-Naphtylamins besonders empfindlich zu sein scheinen. An das β-Naphtylamin reiht sich das Anilin an. Aufser diesen beiden Kategorien sind nur noch die Abkömmlinge des Benzylamins von der Form $R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$ sekundäre Amine, und ihre Beständigkeit ist wesentlich geringer. Von den tertiären Aminen, die im allgemeinen bedeutend zersetzlicher sind, dürften am widerstands-

fähigsten die Derivate des Ammoniaks sein. Ihnen folgen die Prodd. aus Methylamin, während die analogen Äthylaminkörper viel unbeständiger zu sein scheinen. Sehr zersetzlich sind die Diamylamin- und Diäthylaminprodd., sowie diejenigen des Methylanilins. Die Piperidinderivate nehmen eine Mittelstellung ein. Die quaternären Ammoniumsalze aus Pyridin, Chinolin und anderen tertiären Basen sind gegen Erhitzen beständig, werden aber von verschiedenen Agenzien leicht zers.

Viel deutlicher zeigt sich der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen dem Verhalten der Prodd. u. der Konstitution des phenolischen Restes. Namentlich spielt die Stellung der Seitenkette zum Hydroxyl eine maßgebende Rolle. So zeichnen sich die Verbb. der m-Reihe durch höchste Beständigkeit aus. Von den übrigen sind die o-Verbb. im allgemeinen beständiger als die p-Verbb. Außerdem üben Art und Zahl der Substituenten im Phenolrest einen deutlichen Einfluß aus. Gering ist die Wrkg. von Bromatomen, mit deren Zahl die Zersetzlichkeit unbedeutend zunimmt. Aldehyd- und Nitrogruppe scheinen die Beständigkeit der Basen zu erhöhen. Dagegen sind die Verbb. um so zersetzlicher, je mehr Methyle das Molekül enthält.

Bei den verschiedenen Umwandlungen der Kondensationsprodd. tritt offenbar zuerst Abspaltung des Amins und B. eines Methylenchinons ein. Aus letzterem entstehen dann je nach den Versuchsbedingungen Diphenylmethanderivate oder die Acetylverbb. der zugehörigen Phenolalkohole.



Der stärkste Grund für die Richtigkeit dieser Auffassung liegt in der Tatsache, daß jede Zers. unterbleibt, sobald der Hydroxylwasserstoff durch Alkyl oder Acyl ersetzt ist. Auch die Anlagerung eines Säurerestes an den Stickstoff eines Kondensationsprod. hebt die Zersetzlichkeit der Verbb. auf. Auffallend ist bei den Prodd. des Tribrommesitols die B. von Diacetaten bei der Behandlung mit Eg., während alle anderen Verbb., soweit sie überhaupt angegriffen werden, Diphenylmethanderivate oder Monacetate der Phenolalkohole liefern. Eine Ausnahme der vorher erwähnten Regel bildet noch die relativ geringe Beständigkeit der Derivate des *Tribrom-m-oxy-p-xylylbromids* im Gegensatz zu den anderen m-Verbb. (LIEBIGs Ann. **344**. 93—141. 14/2. 1906. [11/11. 1905.] Greifswald. Chem. Inst. der Univ.)
POSNER.

K. Auwers und **O. Schröter**, *II. Über Kondensationsprodukte von organischen Basen mit Phenolen und Pseudophenolen der Kresolreihe.* 1. Derivate des *Dibrom-o-oxybenzylbromids* (I.). Das Pseudophenol selbst läßt sich bequemer als bisher gewinnen, wenn man o-Kresol mit 2 Mol. Brom allmählich versetzt, bis 120° erhitzt und noch 1 Mol. Brom (+10% Überschuß) zutropfen läßt. — *Piperidinderivat*, $C_6H_2Br_2(OH)CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ (AUWERS, BÜTTNER, LIEBIGs Ann. **302**. 146; C. **98**. II. 1092). Beständig gegen k. und h. 5%ige Natronlauge, Eg. und einfaches Erhitzen

auf dem Wasserbade. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht *Dibromsaligenindiacetat.* — *Methylaminderivat*, $[C_6H_2Br_2(OH)\cdot CH_2]_2NCH_3$. F. und andere Eigenschaften verschiedener Präparate wichen voneinander ab. Beständigkeit wie beim Piperidinderivat, jedoch auch gegen sd. Essigsäureanhydrid fast beständig. — *Benzylaminderivat*, $C_6H_2Br_2(OH)CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Entsteht aus dem Pseudophenol mit 2 Mol. Benzylamin in Bzl. Nadeln aus Methylalkohol. F. 129—130°; ll. in Bzl., Chlf.; zwl. in A. und Lg. Beständig auf dem Wasserbad und gegen k. und h. Natronlauge und k. Eg. Von sd. Eg. teilweise, von sd. Essigsäureanhydrid völlig zers. — *Diamylaminderivat*, $C_6H_2Br_2(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_2$, konnte nicht rein gewonnen werden. Chlorhydrat, $C_{17}H_{27}ONBr_2$, HCl. Weiſse M. aus äth. Lsg. Beständig gegen k. Eg. von Natronlauge teilweise zers. Von sd. Eg. stark zers. unter B. von *Dibrom-o-oxybenzylacetat.* (Dies Acetat ist kein Pseudophenol, sondern ein echtes Phenol.) Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht anscheinend Dibromsaligenindiacetat.

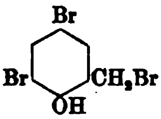
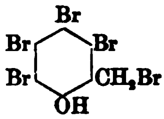
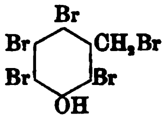
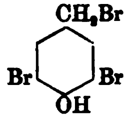
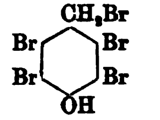
2. Derivate des *Tetrabrom-o-oxybenzylbromids* (II.). Das Pseudophenol entsteht aus Tribrom-o-kresol und Brom im Rohr bei 100°. Kristalle aus Eg. F. 156°. — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_4(OH)\cdot CH_2]_2NCH_3$. Läſst sich nicht umkristallisieren; ll. in Eg., Bzl., Chlf.; wl. in A. F. 205—207°. Beständig gegen Natronlauge u. Eg. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht die zugehörige *Diacetylverb.*, $[C_6Br_4(OC_2H_3O)\cdot CH_2]_2NCH_3$. Kristalle aus Eg. F. ca. 145—150°. — *Piperidinderivat*, $C_6Br_4(OH)\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. Gelbliches Pulver aus wenig Bzl. F. 106—108°; ll. in Eg., Chlf., Bzl.; zwl. in A. Beständig gegen NaOH und Eg. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht *Tetrabromsaligenindiacetat*, $C_6Br_4(OC_2H_3O)\cdot CH_2OC_2H_3O$. F. 138—139°. — *Benzylaminderivat*, $C_6Br_4(OH)CH_2\cdot NH\cdot C_7H_7$. Blättchen aus Bzl. oder Methylalkohol. F. 170—171°; ll. in Bzl. und Eg.; wl. in A., Lg., PAe. Von NaOH und k. Eg. wenig zers. Mit h. Eg. entsteht sofort *Tetrabrom-o-oxybenzylacetat.* Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht dagegen das zugehörige *Monacetat*, $C_6Br_4(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_7H_7)COCH_3$. Prismen aus Lg. F. 150°; ll. in Bzl. und Eg.; zll. in Ä.; zwl. in A. und Lg. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_4(OH)CH_2N(C_5H_{11})_2$. Konnte nur ölig erhalten werden. Von NaOH u. k. Eg. wenig zers. Mit h. Eg. entsteht Tetrabromoxybenzylacetat.

3. Derivate des *Tetrabrom-m-oxybenzylbromids* (III.). Das Pentabromid entsteht aus 20 g Tetrabrom-m-kresol mit 6 ccm Brom im Rohr bei 100°. Kristalle aus Lg. + Bzl. F. 134°. — *Piperidinderivat*, $C_6Br_4(OH)CH_2\cdot NC_5H_{10}$. Nadeln aus Bzl. F. 193°; zll. in Eg. und Chlf.; zwl. in Bzl.; wl. in Lg. und A. Beständig gegen NaOH und Eg. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht das zugehörige *Acetat*, $C_6Br_4(OC_2H_3O)CH_2NC_5H_{10}$. Kristalle aus A. F. 129—130°. — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_4(OH)CH_2]_2NCH_3$. F. etc. unsicher. Verhält sich wie das Piperidinderivat. — *Benzylaminderivat.* Konnte nicht rein erhalten werden. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_4(OH)CH_2\cdot N(C_5H_{11})_2$. Nädelchen aus Bzl. F. 167—168°; zll. in Chlf.; zwl. in A. und Ä.; swl. in PAe. und Lg. Gegen NaOH und Eg. sehr beständig. Mit Essigsäureanhydrid entstand anscheinend das zugehörige Acetat, lieſs sich aber nicht rein gewinnen.

4. Derivate des *Dibrom-p-oxybenzylbromids* (IV.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1883; C. **1903**. II. 290). *Methylaminderivat*, $[C_6H_2Br_2(OH)\cdot CH_2]_2NCH_3$. Kristallpulver aus Xylol. F. 180°; ll. in Eg.; wl. in A., Ä., Bzl.; unl. in Lg. Beständig gegen NaOH und k. Eg. Sd. Eg. spaltet rasch unter B. von *Dibrom-p-oxybenzylacetat.* Mit Essigsäureanhydrid entsteht das ebenfalls schon bekannte *Dibrom-p-acetoxybenzylacetat.* — *Piperidinderivat*, $C_6H_2Br_2(OH)CH_2\cdot NC_5H_{10}$. Gelbes, mikrokristallinisches Pulver aus Methylalkohol. F. 183°; ll. in Eg. und Ä.; zwl. in Methylalkohol und Lg. Verhält sich wie das Methylaminderivat. — *Benzylaminderivat*, $C_6H_2Br_2(OH)\cdot CH_2NHCH_2\cdot C_6H_5$. Konnte nur als Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}ON\cdot ClBr_2$, rein erhalten werden. Wird von k. NaOH gar nicht, von h. NaOH und k.

Eg. wenig angegriffen. Mit sd. Eg. tritt vollkommene Zers. ein unter B. des schon bekannten *Tetrabrom-p-dioxydiphenylmethans*, $[C_6H_2Br_2(OH)-]_2CH_2$. Mit sd. Essigsäureanhydrid tritt Acetylierung ohne Spaltung ein. — *Diamylaminderivat*, $C_6H_2 \cdot Br_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Erweicht bei 70°. F. bis 97°. Läfst sich nicht umkristallisieren. Wird von k. NaOH u. Eg. gar nicht, von h. NaOH teilweise, von sd. Eg. fast vollkommen zers. unter B. von Tetrabrom-p-dioxydiphenylmethan. Sd. Essigsäureanhydrid zers fast vollständig. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad wird allmählich Diamylamin abgespalten.

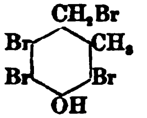
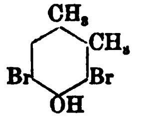
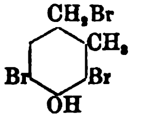
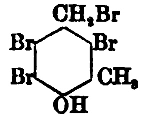
5. Derivate des *Tetrabrom-p-oxybenzylbromids* (V.) (ZINCKE und WIEDERHOLD,

I.

II.

III.

IV.

V.


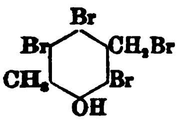
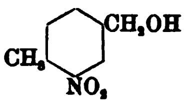
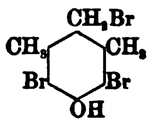
LIEBIGs Ann. **320**. 212; C. **1902**. I. 652). *Methylaminderivat*, $[C_6Br_4(OH) \cdot CH_2-]_2 \cdot NCH_3$. Nädelchen vom F. 215°; wl. in den meisten Lösungsmitteln. Beständig gegen NaOH u. k. Eg. Sd. Eg. liefert *Tetrabrom-p-oxybenzylacetat*, sd. Essigsäureanhydrid *Tetrabrom-p-acetoxybenzylacetat*. — *Piperidinderivat*, $C_6Br_4(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Weifse Schuppen. F. unscharf bei 185°. Verhält sich genau wie das Methylaminderivat. — *Benzylaminderivat*, $C_6Br_4(OH) \cdot CH_2NH \cdot C_7H_7$. Kristalle aus Toluol. F. 163° nach vorherigem Erweichen; swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird von k. und h. NaOH und k. Eg. nicht angegriffen. Mit sd. Eg. entsteht *Oktobrom-p-dioxydiphenylmethan*, $[C_6Br_4(OH)-]_2CH_2$. Nädelchen aus Bzl. F. 276—277°; ll. in Aceton; sll. in Bzl.; wl. in Chlf., Eg. und A. Daneben entstand das schon erwähnte Tetrabrom-p-oxybenzylacetat. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ohne Spaltung das normale *Acetat*, $C_6Br_4(OC_2H_3O)CH_2 \cdot N(C_2H_3O)CH_2 \cdot C_6H_5$. Derbe Nadeln aus Methylalkohol. F. 146—147°; ll. in Chlf. und Bzl.; swl. in A.; wl. in Ä. Liefert bei kurzem Kochen mit alkoh. KOH das *N-Monacetat*, $C_6Br_4 \cdot (OH)CH_2 \cdot N(C_2H_3O) \cdot C_6H_5$. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_4(OH)CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Konnte nicht ganz rein und von konstantem F. erhalten werden. Wird von k. NaOH wenig, von h. NaOH und Eg. dagegen rasch unter B. des genannten Diphenylmethanderivats zers. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade zers. es sich langsam. Auch von sd. Essigsäureanhydrid wird dies Prod. zers. Es bildet sich das *Diacetat des Oktobrom-p-dioxydiphenylmethans*. Nädelchen aus Bzl. F. 282°; wl. in Eg., A. und Chlf.; swl. in Bzl. (LIEBIGs Ann. **344**. 141—70. 14/2. 1906. [11/11. 1905.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers, *III. Über Kondensationsprodukte von organischen Basen mit Phenolen und Pseudophenolen der Xylenol- und Hemellithenolreihe.* (Bearbeitet von **C. Kipke, A. Schrenk** und **O. Schröter**.) 1. Derivate des *Tribrom-p-oxy-o-xylylbromids* (I.) (AUWERS, VAN DE ROVAART, LIEBIGs Ann. **302**. 99; C. **98**. II. 1023). (Bei den vergeblichen Verss., das Ausgangsmaterial billiger darzustellen, wurden folgende Verbb. neu erhalten. *Dibromxylenol* (II.). Aus o-Xylenol in Eg. mit 2 Mol. Brom. Nadeln aus PAe.; F. 39—40°; Kp. ca. 300°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln. *Benzoylverb.* $C_{15}H_{12}OBr_2$. Nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln aus Eg.; F. 125—126°; sll. in A., ll. in Eg. und Bzl. Das Dibromxylenol liefert bei 120 bis 130° mit 1 Mol. Brom das *Tribromid* (III.). Nadeln oder Warzen aus Lg.; F. ca. 90—97°. Die Überführung in das gewünschte Tetrabromid verläuft wenig glatt. Am besten erhält man letzteres (I.) aus Tribrom-o-xylenol mit dem halben Gewicht Brom im Rohr bei 100°.) — *Piperidinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$.

Blättchen aus Bzl. oder Toluol; F. 159,5—160°; wl. in A., Ä., Bzl. und Lg., ll. in Eg. Kalte NaOH und k. Eg, sowie Erhitzen auf dem Wasserbade verändern den Körper nicht, h. NaOH wenig, h. Eg. zers. fast völlig; wahrscheinlich unter B. einer Acetylverb. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht das bekannte *Diacetat*, $C_6Br_3(CH_3)(OC_2H_3O)\cdot CH_2\cdot OC_2H_3O$.

I.  II.  III.  IV. 

2. Derivate des *Tribrom-p-oxy-m-xylylbromids* (IV.) (AUWERS, v. CAMPENHAUSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1129; C. **96**. I. 1231). — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_3\cdot(CH_3)(OH)\cdot CH_2—]_2NCH_3$. Läfst sich nicht umkristallisieren. Erweicht bei 155°. F. bis 161°; wl. in k. Eg., swl. in Chlf. und A., sll. in Bzl. Beständig auf dem Wasserbade, gegen NaOH u. gegen k. Eg. Sd. Eg. spaltet unter B. des bekannten *Monacetats des Tribrom-p-oxy-m-xylylalkohols*, $C_6Br_3(OH)(CH_3)\cdot CH_2OC_2H_3O$. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht das *Diacetat*, $C_6Br_3(CH_3)(OC_2H_3O)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_3O$. Nadeln aus Eg.; F. 136—136,5°; sll. in Ä., Bzl., Chlf., ll. in Eg., zll. in A. und Lg. — *Piperidinderivat*, $C_6Br_3(OH)(CH_3)\cdot CH_2NC_5H_{10}$. Kristalle aus Bzl.; F. 157°. Verhält sich wie das Methylaminderivat. — *Benzylaminderivat*, $C_6Br_3(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_7H_7$. Prismen aus Bzl. + Lg.; F. 138°; ll. in Eg., zll. in Bzl., Chlf.; zwl. in A.; wl. in Lg. und Ä.; sd. Eg. liefert das erwähnte Monacetat. Sd. Essigsäureanhydrid spaltet nicht, sondern liefert das zugehörige *Diacetat*, $C_6Br_3(OC_2H_3O)(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_3O)(C_7H_7)$. Blättchen aus Methylalkohol; F. 118—120°. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_3(OH)(CH_3)CH_2\cdot N(C_5H_{11})_2$. Nädelchen aus PAe.; F. 99—100°; sll. in allen organischen Lösungsmitteln. Beständig gegen k. NaOH, fast beständig gegen h. NaOH und k. Eg. Auf dem Wasserbade langsame Zers. Mit h. Eg. und h. Essigsäureanhydrid Spaltung wie beim Methylaminderivat.

V.  VI.  VII. 

3. Derivate des *Tribrom-m-oxy-p-xylylbromids* (V.) (AUWERS, ANSELMINO, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3592; C. **1900**. I. 333). (Bei den vergeblichen Verss. das Ausgangsmaterial auf anderem Wege besser zu gewinnen, wurden folgende Verbb. neu erhalten. *m-Nitro-p-xylylalkohol* (VI.). Aus Nitro-p-toluylaldehyd in wenig A. mit wss. Kalilauge. Weifse, butterartige M.; Kp_{30}. 185—195°. Liefert bei der Reduktion in A. mit Zn und HCl. *m-Amino-p-xylylalkohol*, $C_8H_{11}ON$. Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 106—107°; wl. in A. und W.) — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_3(OH)\cdot(CH_3)\cdot CH_2—]_2NCH_3$. Weifses, amorphes Pulver; F. 151—152°; unl. in Lg., Bzl., Chlf., swl. in Ä., zll. in sd. A., ll. in sd. Eg. Liefert mit k. und h. NaOH das *Diphenylmethanderivat* (*p-Dimethyl-m-dioxyhexabromdiphenylmethan*), $[C_6Br_3(OH)\cdot(CH_3)—]_2CH_2$, vom F. 251°. (Schuppen aus Bzl. + Toluol; ll. in A. u. Eg., wl. in Bzl.) Beständig gegen k. und h. Eg. Auch Essigsäureanhydrid spaltet nicht, sondern liefert das zugehörige Diacetat, $[C_6Br_3(OC_2H_3O)(CH_3)—CH_2—]_2NCH_3$. Farblose, dünne, rhombische Blättchen aus Bzl.; F. 132—133°; unl. in Lg., swl. in Bzl., ll. in A. Auf dem Wasserbade tritt schnell völlige Zers. unter B. des Diphenylmethanderivats ein. — *Piperidinderivat*, $C_6Br_3(OH)(CH_3)CH_2\cdot NC_5H_{10}$. Platten aus A.; F. 116—117° nach vorherigem Erweichen. Wird durch k. NaOH u. Eg. kaum, durch h. NaOH ziemlich rasch zers. Mit Essigsäureanhydrid entsteht das zugehörige

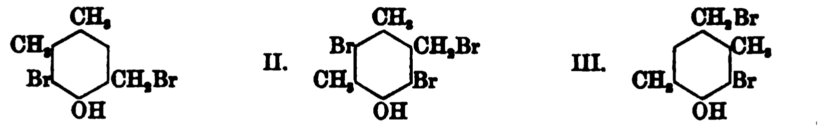
Acetat, $C_{15}H_{19}O_2NBr_2$. Nadeln aus Lg. + Bzl.; F. 92—94°; wl. in Lg. und PAe.; ll. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_2(OH)\cdot(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_2$. Nädelchen aus Lg. + Bzl.; F. 81—81,5°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Beständig gegen k. Eg. Mit h. NaOH und h. Eg. entsteht das Diphenylmethanderivat, mit Essigsäureanhydrid anscheinend ein Acetat des Diphenylmethanderivats. — *Monacetat des Tribrom-m-oxy-p-xylylalkohols*, $C_6Br_3\cdot(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot OC_2H_3O$. Aus dem Bromid in Eg. beim Kochen mit Natriumacetat. Hellgelbe Prismen aus Lg. + Bzl.; F. 132—134°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln.

4. Derivate des *Dibrom-p-oxyhemellithylbromids* (VII.). Das Pseudophenol selbst wird in einer der folgenden Arbeiten beschrieben. *Piperidinderivat*, $C_6Br_2(OH)\cdot(CH_3)_3\cdot CH_2NC_5H_{10}$. Nadeln aus Methylalkohol; F. 110°; sll. in Ä., Bzl., Chlf. und Eg., zll. in Lg. und PAe., swl. in Methylalkohol. Zers. sich auf dem Wasserbade allmählich. Beständig gegen k. NaOH und k. Eg. Mit sd. NaOH entsteht rasch das Diphenylmethanderivat (s. u.). — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_2(OH)(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_2$. Liefs sich nicht völlig rein darstellen; F. 81° (?). Wird von sd. NaOH schnell zersetzt. — *2,6,2',6'-Tetramethyl-3,5,3',5'-tetrabrom-4,4'-dioxydiphenylmethan*, $[C_6Br_2(OH)(CH_3)_2-]_2CH_2$. Nadeln aus Eg.; F. 246° nach vorherigem Erweichen; sll. in Bzl.; zwl. in Bzl. (LIEBIGs Ann. **344**. 171—93. 14/2. 1906. [11/11. 1905.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers und **C. Kipke**, *IV. Über Kondensationsprodukte von organischen Basen mit Phenolen und Pseudophenolen der Pseudocumenolreihe.* 1. Derivate des *Monobrom-o-oxypseudocumylbromids* (I.) (AUWERS, VAN DE ROVAART, LIEBIGs Ann. **302**. 106; C. **98**. II. 1023). Wurde durch Bromierung von reinem o-Oxypseudocumylalkohol in Ä.-Chlf. gewonnen. — *Methylaminderivat*, $[C_6HBr(OH)(CH_3)_2\cdot CH_2-]_2NCH_3$. Tafeln aus Methylalkohol; F. 116—117°; ll. in Chlf., Eg., Bzl, zwl. in A. und Lg. Beständig auf dem Wasserbad, gegen NaOH und k. Eg. Fast beständig gegen h. Eg. Wird durch sd. Essigsäureanhydrid zers. — *Piperidinderivat*, $C_6HBr(OH)(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. Nadeln aus A.; F. 87—88°; ll. in Bzl. und Chlf., zwl. in A. u. Lg. Verhält sich im allgemeinen wie das Methylaminderivat. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das *Diacetat des Monobrom-o-oxypseudocumylalkohols*, $C_6HBr(OC_2H_3O)(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OC_2H_3O$. Nädelchen aus PAe.; F. 51 bis 52°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Benzylaminderivat*, $[C_6HBr(OH)(CH_3)_2\cdot CH_2-]_2NC_7H_7$. Nadeln aus A.; F. 147—148°; sll. in Chlf., Eg., Bzl., zwl. in A., wl. in Lg. Verhält sich wie das Methylaminderivat. — *Diamylaminderivat*, $C_6HBr(OH)(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_2$, konnte nicht rein erhalten werden. Wird schon von k. Eg. gespalten. Essigsäureanhydrid liefert das Diacetat vom F. 51—52°.

2. Derivate des *Dibrom-m-oxypseudocumylbromids* (II.) (AUWERS, MAAS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3469; C. **1900**. I. 185). *Piperidinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. Nadeln aus PAe.; F. 68—69°; sll. in allen organischen Lösungsmitteln. Beständig gegen sd. NaOH.

I. II. III.



3. Derivate des *Monobrom-p-oxypseudocumylbromids* (III.) (AUWERS, ERCKLENTZ, LIEBIGs Ann. **302**. 119; C. **98**. II. 1024). *Methylaminderivat*, $[C_6HBr(OH)(CH_3)_2\cdot CH_2-]_2NCH_3$. Tafeln oder Nadeln aus Lg. + Bzl.; F. 150—151°; ll. in Bzl. und Chlf., zwl. in Lg. Beständig gegen k. NaOH und k. Eg.; h. NaOH liefert das be-

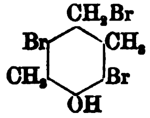
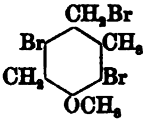
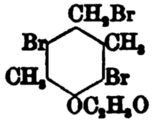
kannte *Tetramethyldibrom-p-dioxydiphenylmethan*, $[C_6HBr(OH)(CH_3)_2—]_2CH_2$. Sd. Eg. liefert das ebenfalls bekannte *Acetat*, $C_6HBr(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2OC_2H_3O$, sd. Essigsäureanhydrid das *Diacetat*, $C_6HBr(OC_2H_3O)(CH_3)_2 \cdot CH_2OC_2H_3O$. — *Piperidinderivat*, $C_6HBr(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ (AUWERS, ERCKLENTZ, l. c.). Beständig gegen k. NaOH und k. Eg. Sd. NaOH zers. unter B. des Diphenylmethanderivats, sd. Eg. anscheinend unter B. des Monacetats, sd. Essigsäureanhydrid unter B. des Diacetats. Auf dem Wasserbad geht es allmählich in das Diphenylmethanderivat über. — *Benzylaminderivat*, $[C_6HBr(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2—]_2NC_7H_7$. Nadeln aus Lg.; F. 132 bis 133°; zll. in Bzl. und h. Lg., wl. in PAe. K. NaOH und k. Eg. spaltet teilweise, h. NaOH schnell unter B. des Diphenylmethanderivats, h. Eg. unter B. des vorher erwähnten Monacetats, Essigsäureanhydrid unter B. des Diacetats. — *Diamylaminderivat*, $C_6HBr(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2N(C_5H_{11})_2$. Wurde nur in Form des Chlorhydrats gewonnen. K. NaOH spaltet langsam, sd. NaOH schneller unter B. des Diphenylmethanderivats. K. Eg. spaltet teilweise, h. Eg. schnell. Essigsäureanhydrid liefert das Diacetat. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht schnell das Diphenylmethanderivat.

4. Derivate des *Dibrom-p-oxypseudocumylbromids* (IV.) (AUWERS, MARWEDEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2902; C. **96**. I. 31). *Ammoniakderivat*, $[C_6Br_2(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2—]_3N$ (AUWERS, HOF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1110; C. **96**. I. 1229). Beständig gegen k. NaOH. Von h. NaOH langsam unter B. des Diphenylmethanderivats zers. Löst man in h. Eg. und läßt erkalten, so erhält man das Diphenylmethanderivat, fügt man zur h. Eg.-Lsg. W., so entsteht Monacetat. Sd. Essigsäureanhydrid liefert das *Diacetat des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*. — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_2(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2—]_2NCH_3$ (l. c.). Beständig gegen k. NaOH. H. NaOH liefert das Diphenylmethanderivat. K. Eg. zers. langsam, h. schnell unter B. des Monacetats. Sd. Essigsäureanhydrid liefert Diacetat. Erhitzt man das Bromhydrat mit Essigsäureanhydrid, so entsteht das *Acetat des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_3O)CH_2Br$. — *Äthylaminderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2—]_2NC_2H_5$. Verhält sich wie das Methylaminderivat, wird aber schon von k. NaOH teilweise verwandelt. Beim Kochen mit absol. A. entsteht der *Äthyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2OC_2H_5$. — *Benzylaminderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2—]_2NC_7H_7$. Nadeln aus Bzl.; F. 183—184°; zwl. in h. Bzl. und Chlf., wl. in Lg. Wird von NaOH und k. Eg. wenig angegriffen. H. Eg. liefert das Monacetat, Essigsäureanhydrid das Diacetat. Auf dem Wasserbad zers. es sich langsam. — *β-Naphtylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Die früheren Angaben (AUWERS, SENTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1120; C. **96**. I. 1230) wurden im allgemeinen bestätigt gefunden, doch bildet h. Eg. das zugehörige *N-Acetat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_3O)(C_{10}H_7)$. Monokline Prismen aus Toluol; F. 226—227,5°; ll. in Chlf., zll. in A., wl. in Ä., Bzl., Lg. Essigsäureanhydrid liefert das zugehörige *Diacetat*, $C_{23}H_{21}O_3NBr_2$. Weiße Nädelchen aus Methylalkohol; F. 148,5—151,5°. — *α-Naphtylaminderivat* verhält sich ungefähr ebenso, ist aber weniger beständig. Es kristallisiert aus Lg. + Bzl. in bräunlichen Nadeln; F. 196—197°; sll. in Chlf. und Bzl., zll. in A., wl. in Lg. — *Diäthylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (AUWERS, HOF, l. c.). K. NaOH und Eg. bewirkt teilweise, h. NaOH und Eg. völlige Umwandlung in das Diphenylmethanderivat. Essigsäureanhydrid liefert das vorher erwähnte Diacetat. Das Bromhydrat liefert mit Essigsäureanhydrid die Acetylverb. des Tribromids. — *Diamylaminderivat*, $CBr_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$, F. 43—46°; ll. in A., Bzl., Chlf., zwl. in Lg. u. PAe. Zers. sich äußerst leicht beim Erwärmen für sich u. mit den üblichen Agenzien unter B. des Diphenylmethanderivats, des Monacetats oder des Diacetats (s. o.). — *Methylanilinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Die Angaben von AUWERS und SENTER (l. c.) wurden bestätigt gefunden. — *Piperidinderivat*,

$C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ (AUWERS, MARWEDEL, l. c.). K. NaOH zers. gar nicht, k. Eg. sehr wenig. Sd. NaOH liefert das Diphenylmethanderivat, sd. Eg. das Monacetat, sd. Essigsäureanhydrid das Diacetat. K. Essigsäureanhydrid liefert das bekannte *Acetat* des Piperidinderivats. Beim Erhitzen mit Toluol oder A. entsteht das Diphenylmethanderivat.

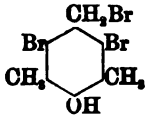
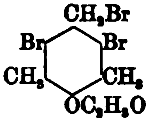
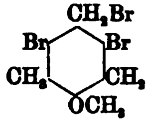
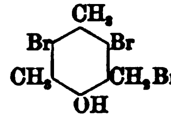
Pyridinderivat, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NBrC_5H_5$ (AUWERS, AVERY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2912; C. **96**. I. 32.) Wird durch sd. W. und NaOH rasch zersetzt. Sd. Eg. liefert das Monacetat neben anderen Verbb. Mit Essigsäureanhydrid entstand u. a. das Acetat des Tribromids. — *Chinolinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NBrC_9H_7$, (AUWERS, SENTER, l. c.) Sd. Essigsäureanhydrid liefert das „Bromacetat" vom F. 161°. — *Anilinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5$, (AUWERS, MARWEDEL, l. c.) Ist allen Agenzien gegenüber beständig und wird nur acetyliert.

5. Derivate des Methyläthers und der Acetylverb. des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids (V. und VI.) Der erstere Körper wurde nach den Angaben von

IV.  V.  VI. 

AUWERS u. REICHEL (LIEBIGS Ann. **334**. 301; C. **1904**. II. 985.) Der zweite durch Acetylierung des Pseudophenols dargestellt. — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot]_2NCH_3$. Kristalle aus A. + Eg.; F. 149°; wl. in A., ll. in Bzl. und Eg. Wird von den üblichen Agenzien nicht angegriffen. — *Diamylaminderivat*, $C_{20}H_{33}ONBr_2$; F. 158° (?). Verhält sich ebenso. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_3O) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Kriställchen aus Methylalkohol; F. 45—46°; wl. in Bzl., zwl. in A., ll. in Chlf. u. Eg. Verhält sich ebenso. — *Pyridinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot NBrC_5H_5$. Kristalle aus Bzl.; F. 218—219°; wl. in Chlf. u. Lg., zwl. in Bzl., ll. in Eg. Wird durch sd. Eg. und Essigsäureanhydrid in seine Komponenten gespalten. (LIEBIGS Ann. **344**. 194—226. 14/2. 1906. [11/11. 1905.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers und **A. Schrenk**, *V. Über Kondensationsprodukte aus organischen Basen und Pseudophenolen der Mesitolreihe.* 1. Derivate des *Dibrom-p-oxymesitylbromids* (I.) (AUWERS, ALLENDORFF, LIEBIGS Ann. **302**. 78; C. **98**. II. 1021). *Ammoniakderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2—]_3N$. Weiße, amorphe M., die sich nicht

I.  II.  III.  IV. 

umkristallisieren läßt. F. 250° (nach der Reinigung über die Acetylverb.), unl. in W., Ä., Bzl., swl. in A. u. Chlf., zwl. in Eg. Beständig auf dem Wasserbade und gegen Eg. und k. NaOH. Sd. NaOH bildet das Diphenylmethanderivat (F. 232°), sd. Essigsäureanhydrid ohne Zers. das zugehörige *Triacetat* $C_{33}H_{33}O_6NBr_6$. Farblose Prismen aus Bzl., F. 223—224°, unl. in W., Lg., Ä., wl. in A. und Bzl., ll. in Eg. und Chlf. — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2OH \cdot CH_2—]_2NCH_3$. Kristalle aus verd. A., F. 154°, unl. in Ä. und Lg., swl. in Bzl., zwl. in Eg. und A. Beständig gegen k. NaOH. Sd. NaOH bildet das Diphenylmethanderivat, k. Eg. zers. langsam unter B. des Diphenylmethanderivats u. *Dibrom-p-oxymesitylacetat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2OC_2H_3O$. Kristalle aus Eg., F. 165—167°. H. Eg. u. h. Essigsäureanhydrid zers. schnell unter B. des *Diacetats*, $C_{13}H_{14}O_4Br_2$, F. 159—160°. Erhitzt man das

Bromhydrat mit Essigsäureanhydrid, so entsteht *Dibrom-p-acetoxymesitylbromid*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_3O)CH_2Br$, vom F. 150—151°. Auf dem Wasserbade bleibt die Substanz unverändert, beim Kochen mit A. entsteht der bekannte *Äthyläther* $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2OC_2H_5$ (AUWERS, ALLENDORFF, l. c.). — *Äthylaminderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2-]NC_2H_5$. Nädelchen aus verd. A., F. 152°. Zers. sich beim Liegen an der Luft, swl. in Ä., Eg., Bzl., wl. in Chlf., zwl. in Eg., ll. in A. K. NaOH führt ziemlich schnell in das Diphenylmethanderivat über. Auch k. und h. Eg. und Essigsäureanhydrid zers. ziemlich schnell unter B. derselben Prodd. wie beim Methylaminderivat. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade geht es ziemlich schnell in das Diphenylmethanderivat über. — *Benzylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)$ $CH_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$. Prismen aus Lg. + Bzl., F. 127°. Unl. in W. und Lg., wl. in A. und Ä., ll. in Bzl., Eg. und Chlf. K. NaOH und k. Eg. zers. kaum, sd. NaOH langsam unter B. des Diphenylmethanderivats, sd. Eg. ziemlich schnell u. kompliziert. Sd. Essigsäureanhydrid liefert glatt das zugehörige *Diacetat* $C_6Br_2(CH_3)_2$ $(OC_2H_3O)CH_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$. Nadeln aus Lg., F. 117—118°, ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — *β-Naphtylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2 \cdot NHC_{10}H_7$. Blätter aus Bzl., F. 233°, unl. in W., Lg., Ä., wl. in A., zll. in Bzl. u. Eg. Beständig gegen sd. NaOH, A., k. Eg. u. einfaches Erwärmen. Sd. Eg. liefert, ohne zu spalten, das zugehörige *N-Acetat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_3O)C_{10}H_7$. Prismen aus Bzl., F. 207 bis 208°, unl. in W., Ä., Lg., zll. in A., Chlf. u. Eg. Sd. Essigsäureanhydrid gibt das zugehörige *Diacetat* $C_{23}H_{21}O_3NBr_2$. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 182—184°, wl. in Ä., A. und Lg., ll. in Bzl. — *Diäthylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2N(C_2H_5)_2$. Nadeln aus Chlf., F. 115—116°, ll. in Bzl., Eg. und Chlf., zwl. in A. und Ä. K. NaOH greift wenig, sd. NaOH schnell an. K. Eg. zers. ziemlich schnell unter B. der beiden Acetate und des Diphenylmethanderivats. Sd. Essigsäureanhydrid liefert das Diacetat vom F. 159—160°. Zers. sich schon beim Aufbewahren in der Kälte, sehr schnell in der Hitze. A. liefert den Äthyläther. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Prismen aus Lg., F. 94°. Zers. sich beim Erwärmen mit allen Lösungsmitteln sehr leicht unter B. des Diphenylmethanderivats. K. NaOH zers. teilweise, k. Eg. größtenteils, h. NaOH vollständig zum Diphenylmethanderivat, h. Eg. u. Essigsäureanhydrid liefern das Diacetat vom F. 159—160°, letzteres außerdem das Diacetat des Diphenylmethanderivats. — *Methylanilinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2$ $(OH)CH_2N(CH_3)C_6H_5$. F. 103—104°, ll. in A., zwl. in Chlf., Lg. und Bzl. Sehr leicht zersetzlich. Wird durch k. und h. NaOH teilweise, durch k. Eg. teilweise unter B. des Diphenylmethanderivats und des Monacetats, durch h. Eg. und Essigsäureanhydrids vollständig unter B. des Diacetats zers. Zers. sich auf dem Wasserbade teilweise. — *Piperidinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2NC_5H_{10}$ (AUWERS, ALLENDORFF, l. c.). Prismen aus Bzl. + Lg., F. 134°. Wird von k. NaOH wenig, von h. NaOH größtenteils unter B. des Diphenylmethanderivats zers. K. Eg. liefert das zugehörige *Acetat* $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_3O)CH_2 \cdot NC_5H_{10}$, F. 122—123°. Beim Kochen mit Eg. oder Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetat vom F. 159—160°. Auf dem Wasserbade wird die Base allmählich vollständig zers. — *Pyridinderivat*, $CBr_2(CH_3)_2(OH)CH_2 \cdot NBrC_5H_5$. Kristalle aus HBr-haltigem Eg., F. 260°, unl. in W., Bzl., Chlf. und Ä., zwl. in h. A. und Eg. Mit k. NaOH entsteht eine sehr zersetzliche gelbe *Verb.* $C_9H_8Br_2ON \cdot C_5H_5, 2H_2O$, F. 242—245°. K. NaOH liefert das Diphenylmethanderivat. K. Eg. wirkt nicht ein, h. Eg. und Essigsäureanhydrid liefert Diacetat vom F. 159—160° und die Acetylverb. des Tribromids. Beim Erhitzen der gelben Verb. mit W. entsteht anscheinend *p-Oxymesitylalkohol*, C_6Br_2 $(CH_3)_2(OH)CH_2OH$. — *Chinolinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot (OH)CH_2NBrC_9H_7$, F. 266—267°. Läßt sich nicht umkristallisieren. K. u. h. NaOH liefern allmählich das Diphenylmethanderivat. K. Eg. greift nicht an, h. Eg. liefert das Diacetat vom F. 159—160°. Essigsäureanhydrid liefert dasselbe Diacetat und die Acetylverb. des Bromids. —

Anilinderivat, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2NHC_6H_5$ (AUWERS, ALLENDORFF, l. c.). Verhält sich im allgemeinen wie das entsprechende Pseudocumenolderivat, wird aber auch beim Kochen mit Eg. teilweise zers. Das zugehörige *N-Monacetat*, $C_{17}H_{17}O_2NBr_2$, schm. bei 238°, das *ON-Diacetat*, $C_{19}H_{19}O_3NBr_2$, bei 168—169,5°.

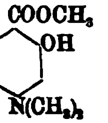
2. Derivate der *Acetylverbindung* (II.) und des *Methyläthers* (III.) des *Dibrom-p-oxymesitylbromids*. *Methylaminderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_3O)CH_2—]_2NCH_3$. Tafeln aus Bzl., F. 218°, swl. in Lg. und Ä., wl. in A. und Bzl., ll. in Eg. und Chlf. Auf dem Wasserbade, gegen k. und h. Eg. und gegen Essigsäureanhydrid beständig. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_3O)CH_2N(C_5H_{11})_2$. Derbe Prismen aus PAe., F. 63°, sll. in allen organischen Lösungsmitteln außer PAe. Ebenso beständig wie vorstehende Verb. — *Diäthylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_3O)CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Rhomboeder aus Lg., F. 94°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ebenso beständig. — Der *Methyläther des Dibrom-p-oxymesitylbromids* (III.) wurde erhalten durch Verwandeln des bekannten Monomethyläthers des Dibrom-p-oxymethylalkohols vom F. 141—143° mit CH_3J und Na in den Dimethyläther und Behandeln des letzteren in Eg. mit HBr. Nadeln aus Lg., F. 143°, wl. in Lg., zll. in Eg. und A., ll. in Ä., Chlf. u. Bzl. — *Methylaminderivat*, $[C_6Br_2(CH_3)_2(OCH_3)CH_2—]_2NCH_3$. Tafeln aus Lg., F. 180°, swl. in Lg., Ä., A., zll. in Bzl., ll. in Chlf. Völlig beständig gegen Erhitzen für sich u. mit Eg. oder Essigsäureanhydrid. — *Diamylaminderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OCH_3)CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Farblose Prismen aus Lg. + Bzl., F. 164°, swl. in Lg. und Ä., zll. in A. u. Bzl. Ebenso beständig. — *Pyridinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OCH_3)CH_2 \cdot NBrC_5H_5$. Kristalle aus HBr-haltigem Eg., F. 226°, ll. in h. A. u. Eg. Mit h. Eg. wird der Methyläther des Tribromids zurückgebildet.

3. Derivate des *Dibrom-o-oxymesitylbromids* (IV.) Die Darst. des Pseudophenols wird später beschrieben. — *Piperidinderivat*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2NC_5H_{10}$. Rhombenförmige Tafeln aus Lg. oder A., F. 91—92°, sll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in A. u. Lg. Beständig auf dem Wasserbade und gegen k. NaOH und k. Eg. K. NaOH und h. Eg. greifen spurenweise an. Sd. Essigsäureanhydrid liefert das *Diacetat* $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_3O)CH_2OC_2H_3O$ vom F. 98—99°. (LIEBIGS Ann. **344**. 227—55. 14/2. 1906. [11/11. 1905.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Frédéric Reverdin und **Ernest Delétra**, *Über den Methylester der Amino-p-dimethylaminobenzoesäure*. Die Vff. haben ein Aminoderivat der p-Dimethylaminobenzoesäure dargestellt, um seine Azofarbstoffe zu untersuchen. Da die Nitrierung der S. selbst nicht zum Ziele führte, nitrierten sie den von BISCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 343) dargestellten p-Dimethylaminobenzoesäuremethylester, $C_6H_4 \cdot [N(CH_3)_2] \cdot COOCH_3$, (36 g) mit 44 ccm HNO_3 (D. 1,34) bei anfangs 8—12°, schließlich 16—18°. Der mit Eiswasser gefällte *Methylester der p-Dimethylaminonitrobenzoesäure*, $C_6H_3(NO_2)[N(CH_3)_2] \cdot COOCH_3$, kristallisierte aus verd. A. in gelben, bei 71,5° schm. Blättchen; sll. in Eg., A., Aceton, Chlf. und Bzl., sl. in Lg., wl. in W. — Aus dem durch Reduktion des Nitroderivats mit Sn + HCl erhaltenen Hydrochlorid wurde durch Lösen in W., Eindampfen der mit Na_2CO_3 genau neutralisierten Lsg. und Aufnehmen des Rückstandes mit absol. A. der *Methylester der Amino-p-dimethylaminobenzoesäure*, $C_6H_3(NH_2)[N(CH_3)_2] \cdot COOH$, als grauweißes Pulver gewonnen; ll. in W., zl. in A., wl. in Aceton; wird nicht der wss. Lsg. durch Ä. entzogen; ist nicht mit Wasserdampf flüchtig und an der Luft unbeständig. — Hydrochlorid. Blättchen; F. 228°. — Sn-Salz. Kristallisiert aus h. W. — Pikrat. Gelbe Kristalle, die beim Erhitzen heftig verpuffen. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$. Kristalle aus W.; F. 232°; l. in W., ll. in Essigsäure und A., l. in Aceton u. Chlf., wl. in Bzl., unl. in Lg. und Ä.; wird durch SS. leicht verseift. — Das Kondensationsprod. des Methylesters der Aminosäure mit Chlordinitrobenzol kristallisierte aus Aceton in braunroten Nadeln oder roten Prismen vom F. 253—254° (unter Zers.),

und war in organischen Lösungsmitteln und W. wl., in Ä. swl. und in Lg. unl. — Der Ester ließs sich leicht diazotieren; die bei der Kuppelung erhaltenen Azofarbstoffe besitzen infolge ihrer geringen Wasch- und Lichtechtheit kein praktisches Interesse. — Durch Diazotieren der Lsg. von 8 g des salzsauren Methylesters in 300 ccm W. und 10 ccm HCl und Eintragen der Diazolsg. in eine konz., sd., wss. Lsg. von 7 g $CuSO_4$ wurde der *Methylester der Oxy-p-dimethylaminobenzoesäure* (I. oder II.) dargestellt; Blättchen oder Prismen aus Essigsäure, Bzl. und A.; F. 176,5°; ll. in organischen Lösungsmitteln, wl. in Lg. — $Ba(C_{10}H_{12}O_3N)_2$. Rötliche Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 971—74. 10/3. [23/2.].) SCHMIDT.

I.



II.



Harald Lundén, *Über amphotere Elektrolyte.* (Arkiv för Kemi 2. II. Nr. 11. 1—44. — C. 1906. I. 1014.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Erlenmeyer jun., *Stereochemische Studien in der Zimtsäurereihe.* Da die Gewichte der substituierenden Gruppen allein nicht als ausschlaggebend für die Gröfse des *Drehungsvermögens* optisch-aktiver Stoffe angesehen werden dürfen, hat Vf. nunmehr Vergleiche bezüglich des Einflusses analoger Substituenten, im besonderen der *Halogene*, die sich in gleicher Stellung befinden, durchgeführt. — Nach dem Verf. von ERLENMEYER SEN. wandelte er die *synthetische Zimtsäure* in die drei *β-Phenyl-α-halogen-β-milchsäuren*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(Hlg) \cdot COOH$ (V.—VII.),, um; da diese SS. bei der Einw. von NaOH dasselbe *phenylglycidsaure Na* (VIII.) liefern, müssen sie in die gleiche racemische Reihe gehören; ihnen gesellt sich das *Zimtsäuredibromid* (III.) zu, aus welchem die Phenylbrommilchsäure durch Kochen mit W. hervorgeht, sowie die *Phenylglycerinsäure* (IV.), die ERLENMEYER SEN. und LIPP (neben Phenylacetaldehyd) aus dem „phenoxyakrylsauren Na" dargestellt haben, da diese Säure identisch ist mit der aus Zimtsäuredibromid erhältlichen. Ferner ist die durch Anlagerung von HCl an phenylglycidsaures Na synthetisierte *β-Phenyl-β-chlor-α-milchsäure* (II.) hier ebenfalls einzureihen. — Die *Trennung der analogen β-Phenyl-α-halogen-β-milchsäuren* wurde mittels optisch-aktiver Alkaloide durchgeführt. Sie gelingt bei der *Bromverb.* mit Strychnin oder Cinchonin; in letzterem Fall scheidet sich das Salz der *d*-S. zuerst ab, während das leicht zers. Salz der *l*-S. in Lösung bleibt. — Zur Spaltung der *Phenylchlormilchsäure* ist das Strychnin, zur Trennung der entsprechenden *Jodverb.* wiederum das Cinchonin am besten geeignet. — Das *Zimtsäuredibromid* wurde nach dem Verf. von LIEBERMANN mit Strychnin zerlegt und hierauf das linksdrehende Dibromid durch Kochen mit W. in *Phenylbrommilchsäure* übergeführt; die so gewonnene S. war rechtsdrehend und gab bei Behandlung mit NaOH linksdrehendes *„phenoxyakrylsaures Na"*. Das gleiche Salz liefs sich auch aus der *d*-Phenylchlor- und *d*-Phenyljodmilchsäure erhalten. — Die Einw. von HCl auf *l*-„phenyloxyakrylsaures Na" führte zur Phenyl-β-chlormilchsäure derselben Drehungsrichtung, und bei der Reduktion von *d*-Phenylbrommilchsäure bildete sich gleichfalls rechtsdrehende Phenyl-β-milchsäure.

Es gehören demnach in die gleiche Konfigurationsreihe die folgenden Verbb.:

I.	$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(H) \cdot COOH$ (F. 116°)	$[\alpha]_D$	$= + 19°$
II.	$C_6H_5 \cdot CH(Cl) \cdot CH(OH) \cdot COOH$ (F. 144°)	„	$= - 71{,}7°$
III.	$C_6H_5 \cdot CH(Br) \cdot CH(Br) \cdot COOH$	„	$= - 68{,}3°$
IV.	$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$	„	$= \pm 31{,}1°$
V.	$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(Cl) \cdot COOH$ (F. 116°)	„	$= + 26{,}11°$
VI.	$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(Br) \cdot COOH$ (F. 118°)	„	$= + 22{,}6°$

VII. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(J) \cdot COOH$ (F. 122°) . . . . $[\alpha]_D = +17°$
VIII. $C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH} \cdot COONa$ . . . . „ $= -157,89°$.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich für den Einfluſs von H, OH u. Hlg (gleiche Stellung in den betreffenden Verbb. vorausgesetzt) auf das $[\alpha]_D$ etwa folgendes Verhältnis: J : H : Br : Cl : OH = 17 : 19 : 23 : 26 : 31°.

Hervorzuheben ist der Wechsel des Vorzeichens beim Übergang vom Zimtsäuredibromid zur Phenylbrommilchsäure und von dieser zum phenylglycidsauren Na; das hohe Drehungsvermögen des letzteren Körpers ist auf eine Wirkung des Trimethylenringes zurückzuführen. Auch der Ersatz von Chlor durch Hydroxyl bei der Phenylchlormilchsäure hat einen Zeichenwechsel zur Folge.

Bei der *Darst. der β-Phenyl-α-chlor-β-milchsäure* nach Erlenmeyer sen. und Lipp wird neben der festen häufig eine *ölige S.* beobachtet, die bei der Umwandlung in phenylglycidsaures Na ein viel leichter l. Salz ergibt, als das aus den anderen Phenylhalogenmilchsäuren gewonnene; auch bei den Derivaten der öligen S. traten Unterschiede auf (vergl. das folgende Ref.). — Die Spaltung der S. mit Strychnin lieferte zwei kristallisierte Salze, deren SS. viel niedriger schm. und ein $[\alpha]_D$ von $-16,62°$, bezw. $+13,76°$ aufwiesen. Die ölige S., deren Unters. noch fortgesetzt wird, ist demnach die *zweite isomere β-Phenyl-α-chlor-β-milchsäure.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 788—91. 10/3. [15/2.] Straſsburg. Lab. von Erlenmeyer u. Kreutz.) Stelzner.

E. Erlenmeyer jun., *Über isomere Phenylserine.* (Gemeinschaftlich mit **C. Barkow.**) Während vom Serin nur die beiden strukturisomeren Racemformen: $CH_2(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ = Serin u. $CH_2(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot COOH$ = *i*-Serin existieren können, muſs das β-Phenylserin, welches zwei asymm. C-Atome enthält, in vier racem. Modifikationen erhältlich sein, von denen je zwei miteinander strukturisomer sind. — Die beiden *Phenylserine* der Formel $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ hat Vf. schon früher (Liebigs Ann. **284**. 36; **307**. 84; C. **95**. I. 598; **99**. II. 294) aus Benzaldehyd und Glykokoll dargestellt, während er das eine *Phenylisoserin* durch Anlagerung von NH_3 in der Kälte an das sogen. phenoxyakrylsaure Na (vgl. weiter unten) synthetisieren konnte. Das zu dieser Rk. verwendete Salz war aus der im voranstehenden Ref. erwähnten *öligen Phenylchlormilchsäure* gewonnen worden; als der Vers. jetzt mit dem analogen Salz aus der *festen Phenylchlor-* oder mit *Phenylbrommilchsäure* wiederholt wurde, ergab sich die bisher noch fehlende *vierte Racemform des Phenylserins*, die S. $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot COOH$; in W. zwl. Nädelchen; zers. sich bei 142°; das tiefblaue Cu-Salz ist ebenfalls in W. fast unl. — Aus den Mutterlaugen dieser S. lieſs sich öfter die isomere S. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ abscheiden. Diese gleichzeitige B. einer β- und einer α-Aminosäure beweist, daſs die von Erlenmeyer sen. für das „*phenoxyakrylsaure Na*“ aufgestellte Formel I.

I. $C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH} \cdot COONa$ II. $C_6H_5 \cdot N \langle \begin{matrix} NH - CH \cdot C_6H_5 \\ CO - CH \cdot OH \end{matrix}$

richtig ist. — Läſst man auf dasselbe Salz NH_3 in der Wärme reagieren, so erhält man beim Eindampfen eine klebrige M., aus der durch Zers. mit SS. nur das schon länger bekannte, bei 220—221° schm. Phenylisoserin zu gewinnen ist; bei der B. dieser S. muſs also unter dem Einfluſs der Wärme ein Übergang von der einen in die andere stereoisomere Reihe stattgefunden haben. — Durch Erhitzen von „phenoxyakrylsaurem Na“ mit prim. und sekund. Aminen in 50%ig. A., bis auf Zusatz von H_2SO_4 keine Abscheidung von Phenylacetaldehyd mehr eintrat, Abdampfen, Verrühren mit A., Absaugen, Zerlegen des so erhaltenen Salzbreis mit Essigsäure

u. Umkristallisieren aus wenig A. oder W., konnten *β-Arylaminophenylmilchsäuren* dargestellt werden. Mit *Anilin* wurde hierbei aus dem leichter l. Na-Salz der Phenylglycidsäure die S. $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot COOH$ in kleinen, in W. fast unl. Drusen erhalten, die bei 158° schm.; das schwerer l. Salz ergab dagegen eine S. derselben Formel, die in dünnen, in W. l. Nadeln vom F. 156° kristallisierte. — Mit *Phenetidin* bildete sich eine bei 185°, mit *Piperidin* eine bei 255° schm. S. — *Phenylhydrazin* lieferte ein Na-Salz der Formel $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot COONa$, welches beim Ansäuern W. abspaltete und in das bei 174° schm. *Anhydrid* (II.) überging. — Als die gleichen Rkk. mit dem **aktiven** Na-Salz der Phenoxyakrylsäure, dessen $[\alpha]_D = -157{,}89°$ ist (vgl. das voranstehende Ref.), ausgeführt wurden, zeigten die entstehenden Verbb. folgendes Drehungsvermögen:

$C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot COONa$	$[\alpha]_D$	$= +26{,}68°$;
Freie Säure; F. 187°	„	$= -20°$;
$C_6H_5 \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot CH(OH) \cdot COOH$ (F. 256°) . . .	„	$= +43{,}9°$;
$C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot COONa$ . . .	„	$= +\ 9{,}17°$;
Freie Säure; F. 207°	„	$= -35°$;
$C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot COONa$	„	$= -197°$;
Anhydrid; F. 175°	„	$= -217°$.

Auffällig ist das hohe Drehungsvermögen der Phenylhydrazinderivate. — Die dem Phenylserin vom F. 241° entsprechende aktive Verb. wurde bisher nur amorph erhalten; $[\alpha]_D = +21{,}8°$; das tiefblaue Cu-Salz ist in W. etwas leichter l. als das der inaktiven S. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 791—94. 10/3. [15/2.] Strafsburg. Lab. von ERLENMEYER u. KREUTZ.) STELZNER.

Franz Sachs u. **Siegfried Hilpert**, *Über Nitrostilbene.* Aromatische Nitroverbb. mit einer o-ständigen Kohlenstoffkette, an deren erstem Gliede sich mindestens ein freies H-Atom befindet, sind sämtlich lichtempfindlich (vgl. dazu SACHS und KEMPF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2704; C. **1902**. II. 636; CIAMICIAN u. SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4268; C. **1904**. I. 373; SACHS u. HILPERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3425; C. **1904**. II. 1213). Bei der Belichtung können sie durch intramolekulare Reduktion und Oxydation in Nitrosoverbb. übergehen oder sich stereochemisch umlagern, sowie sich polymerisieren. Letzteres haben die Vff. bei dem *2,4-Dinitrostilben* beobachtet; das *2-Nitrostilben* gab unter dem Einflufs des Lichtes harzige Substanzen, deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte; eine Nitrosoverb. wurde nicht erhalten. — 2,4-Dinitrostilben, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (THIELE u. ESCALES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2842; C. **1901**. II. 989) ging in Lsg. oder in fester Form bei der Belichtung in die *Verb.* $(C_{14}H_{10}O_4N_2)_x$ über, die infolge ihrer geringeren Löslichkeit durch fraktionierte Kristallisation aus Eg. von ihrer Muttersubstanz getrennt wurde; rhombische Tafeln vom F. 199—200°, wl. in organischen Lösungsmitteln, beständig gegen Br in Eg.-Lsg.

Diazoniumsalze des 2-Nitro-4-aminostilbens (THIELE und ESCALES l. c.), $C_{14}H_{10} \cdot (NO_2) \cdot N_2 \cdot HSO_4$. Es wurde durch Eintragen von H_2SO_4 in die alkoh. Lsg. des Amins und Diazotierung des in der Fl. suspendierten Sulfats mit Amylnitrit in hellbraunen Nadeln erhalten; schwärzt sich bei 108°, zers. sich unter Explosion bei 165°; swl. in A. und Ä., zwl. in W.; zers. sich teilweise beim Lösen in W. — $C_{14}H_{10}O_2N_3 \cdot NO_3$. Hellbraune Nadeln, detoniert beim Erhitzen sehr heftig. — $C_{14}H_{10}O_2N_3 \cdot Cl$. Dunkelviolette Flitter, die sich an der Luft rot färben und beim Waschen mit A. braun und amorph werden, aber noch kuppeln; zers. sich bei 120°. — Beim Kochen des Diazosulfats mit H_2SO_4-haltigem A. und Behandeln des Rückstandes der alkoh. Lsg. mit stark überhitztem Wasserdampf bei 150—200° ging das *2-Nitrostilben*, $C_{14}H_{11}O_2N$, über, Ausbeute 20—30%; hellgelbe Nadeln aus A.; F.

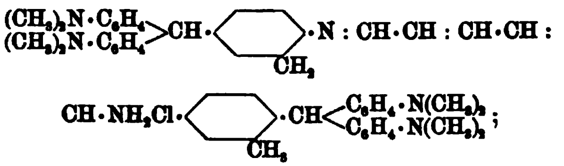
76°; wl. in Lg., sonst ll. — Durch Reduktion einer Lsg. von 5 g Diazoniumsulfat in 700 ccm verd. HCl mit 7 g $SnCl_2$ in 50 ccm HCl u. Zers. des gelben, flockigen Sn-Salzes mit H_2S oder NaOH wurde das *4-Hydrazino-2-nitrostilben*, $C_{14}H_{13}O_2N_3$, dargestellt; rote Kristalle aus A. und wenig Lg.; F. 125°. — Beim Erwärmen des Hydrazins mit $FeCl_3$-Lsg. entstand *2-Nitrostilben* in etwas besserer Ausbeute als aus dem Diazosalz. — Einstündiges Erhitzen der Eg.-Lsg. des Hydrazins mit 2,4-Dinitrobenzaldehyd auf dem Wasserbade gab die *Verb.* $C_{21}H_{15}O_6N_5$; dunkelbraune Nadeln aus Essigester + A., zers. sich bei 280°; detoniert beim Erhitzen an offener Flamme heftig; wl. in allen Lösungsmitteln. — Das aus 5 g 2-Nitrostilben in 20 g Eg. durch $SnCl_2$-Eg.-Mischung erhaltene, weißgelbe Sn-Salz gab mit NaOH das *2-Aminostilben*, $C_{14}H_{13}N$; Blättchen aus verd. A., F. 106°; die äth. Lsg. fluoresziert blau. — *Acetylverb.*; Nadeln aus A., F. 140°. — Das *Diazoniumsulfat* wurde beim Diazotieren einer aus der alkoh. Aminlsg. und konz. H_2SO_4 bereiteten Lsg. mit Amylnitrit in weißen, an der Luft sich rötenden Nadeln ausgeschieden. Es bildete mit alkal. Naphtollsg. einen hellroten Azofarbstoff. — Der Diazokörper spaltete mit Kupferpulver ziemlich viel Benzaldehyd ab.

Diazoniumsalze des 2-Amino-4-nitrostilbens. Das *Sulfat*, $C_{14}H_9O_6N_3S$, wurde aus der alkoh., mit konz. H_2SO_4 versetzten Lsg. der Base und Amylnitrit als hellgelber, kristallinischer, in W. swl. Nd. erhalten und zers. sich nach der Art des Erhitzens zwischen 135° u. 157°. — Das *Chlorid*, $C_{14}H_{10}O_2N_3Cl$, schied sich beim Einleiten von HCl in die mit Amylnitrit versetzte, alkoh. Lsg. des Amins in dunkelgelben Nadeln ab und zers. sich bei raschem Erhitzen bei 107°. — Die aus salzsaurem 2-Nitro-4-aminostilben, verd. HCl und $NaNO_2$ bereitete Diazolsg. gab mit alkal. β-Naphtol die *Azoverb.* $C_{24}H_{17}O_3N_3$; braunrotes Pulver aus Eg., F. 220°. — Das aus dem diazotierten Amin und Phenol dargestellte *2-Nitrostilben-4-azophenol*, $C_{20}H_{15}O_3N_3$, kristallisierten aus Eg. in dunkelgelbe, bei 192° schm. Nadeln. — Das schwefelsaure 2-Diazo-4-nitrostilben gab in wss. Lsg. mit Anilinhydrochlorid das *2-Benzoldiazoamino-4-nitrostilben*, $C_{20}H_{16}O_2N_4$; rotgelbe Nadeln aus Aceton, F. 146°, ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit brauner Farbe, wl. in Lg. und PAe. — Bei 1-stünd. Erwärmen mit Anilinhydrochlorid und Anilin auf dem Wasserbade ging die Diazoaminoverb. in das *4-Amino-5'-nitro-2'-styrylazobenzol*, $C_{20}H_{16}O_2N_4$, über; hellrote Kristalle aus Lg.; F. 105° nach vorherigem Sintern; wl. in A., ll. in Aceton und Bzl. — $C_{20}H_{17}O_2N_4Cl$. Cantharidenglänzende M., die aus mkr. feinen Nadeln besteht und bei 212° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 899 bis 906. 10/3. [27/2.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Fritz Reitzenstein u. **Julius Rothschild**, *Über den Einfluß, welchen Methylgruppen auf die Nuance zweier durch einen Glutakonaldehydrest verkuppelter Triphenylmethanfarbstoffe ausüben.* Die Vff. prüfen, wie bei Verkuppelung zweier Triphenylmethanreste durch das Pyridinkohlenstoffgerüst: T : CH·CH : CH·CH : CH—T (T = ein Triphenylmethanrest) mittels *Dinitrophenylpyridinchlorid* (vergl. ZINCKE, LIEBIGs Ann. **333**. 314; C. **1904**. II. 1145) die Intensität der Farblösung geändert wird, und ob bei Ggw. O-ständiger Methylgruppen die von REITZENSTEIN und RUNGE (J. f. pr. Chem. [2] **71**. 57; C. **1905**. I. 1020) gefundene Gesetzmäßigkeit der Intensitätsschwächung Gültigkeit behält. Die Unters. ergab, daß diese Verkuppelung durch die C_5H_5-Gruppe eine Vertiefung der Nuance und einen etwas klareren Farbton zur Folge hat. Die Schwächung der Intensität durch O-ständige Methylgruppen, bezw. die verschiedenen Systeme (REITZENSTEIN, RUNGE, l. c.) zeigt sich auch hier bei den aus Tetramethyldiaminoditolylhydrol gewonnenen Farbstoffen. Auffallend ist das Ergebnis bei o-Aminomalachitgrün, dessen durch C_5H_5 verkuppeltes Doppelmolekül tannierte Baumwolle blaugrün färbt, während die Farbbase selbst ein intensives Dunkelblau gibt. Die m- und p-Verbb., sowie die entsprechenden

Methylderivate, auch o-Verb., verhalten sich normal. Die Ausfärbeproben wurden auf tanninbrechweinsteingebeizter Baumwolle hergestellt. — Die Kondensation von α- und γ-Chlorpyridin mit Chlordinitrobenzol gelang nicht.

Experimenteller Teil. $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-3_3-methyl-4_3-aminotriphenylmethan gibt in w., alkoh. Lsg. mit Dinitrophenylpyridinchlorid die *Verb.* $C_{53}H_{61}N_6Cl$ =



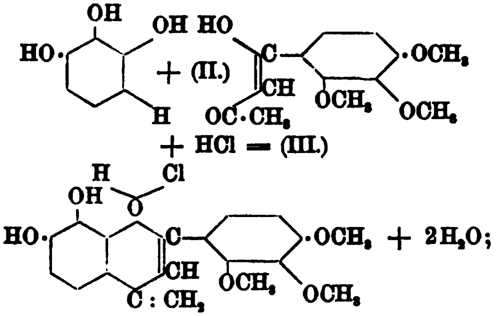
rotes, an der Luft bläulich werdendes Pulver, F. ca. 95°; der mit PbO_2 in Essigsäure erhältliche Farbstoff färbt tiefdunkelblau. — *Verb.* $C_{53}H_{61}N_6Cl$ entsteht analog aus $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-2_3-methyl-4_3-aminotriphenylmethan; gelbgrün, F. ca. 95°; die entsprechende Farblsg. färbt dunkelkornblumenblau. — *Verbindung* $C_{53}H_{61}N_6Cl$, aus $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-2_3-amino-5_3-methyltriphenylmethan, ist gelbbraun, sintert von 75° ab, F. ca. 95°; die Farblsg. färbt indigoblau. — Die Kondensation der Leukobasen aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und m-, sowie p-Toluidin scheint nicht in einer Richtung zu verlaufen. Aus den salzsauren Salzen der Kuppelungsprodd. erhält man die freien Basen durch Fällen der alkoh. Lsgg. mit KOH; so erhält man die *Base* $C_{53}H_{61}N_6 \cdot OH$ des Kuppelungsprod. aus $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-2_3-amino-5_3-methyltriphenylmethan; rotbraunes Pulver, F. ca. 81°. — *Verb.* $C_{53}H_{61}N_6Cl$, aus $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-3_3-amino-4_3-methyltriphenylmethan, grüngelb, F. 78°; die Farblsg. färbt intensiv grün. — *Verbindung* $C_{53}H_{61}N_6Cl$, aus $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-3_3-amino-5_3-methyltriphenylmethan, dunkelrot, sintert bei 102°, F. 115°; die Farblsg. färbt dunkelgrünblau. — *Verb.* $C_{53}H_{61}N_6Cl$, aus $4_1 \cdot 4_2$-Tetramethyldiamino-3_3-amino-6_3-methyltriphenylmethan, rotes Pulver, F. ca. 130°; die Farblsg. färbt blaugrün.

Die Basen aus Tetramethyldiaminoditolylhydrol liefern folgende Körper: *Verb.* $C_{57}H_{69}N_6Cl$, aus $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-$2_1,2_2$-methyl-3_3-methyl-4_3-aminotriphenylmethan, braungelb, sintert von 90° ab, F. 115°; die Farbstofflsg. färbt schwach blaugrün. — *Verb.* $C_{57}H_{69}N_6Cl$, aus $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-$2_1,2_2$-methyl-2_3-methyl-4_3-aminotriphenylmethan, gelbbraun, sintert bei 90°, F. 109°; der Farbstoff daraus färbt schwach grün. — *Verb.* $C_{57}H_{69}N_6Cl$, aus $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-$2_1,2_2$-methyl-2_3-amino-5_3-methyltriphenylmethan, dunkelbraunes Pulver, sintert bei 90°, F. 112°; die Farbstofflsg. färbt schwach grün. Die 3 obigen Bistolylleukokörper lösen sich in Eg. mit intensiv grüner Farbe. — *Verb.* $C_{57}H_{69}N_6Cl$, aus $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-$2_1,2_2$-methyl-3_3-amino-4_3-methyltriphenylmethan; dunkelgelb, sintert von 85° ab, F. 115°; die Farblsg. färbt schwach hellgrün. — *Verb.* $C_{57}H_{69}N_6Cl$, aus $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-$2_1,2_2$-methyl-3_3-amino-5_3-methyltriphenylmethan, gelbbraun, sintert von 85° ab, F. 113°; der Farbstoff färbt schwach hellgrün. — *Verbindung* $C_{57}H_{69}N_6Cl$, aus $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-$2_1,2_2$-methyl-3_3-amino-6_3-methyltriphenylmethan, braun, sintert von 105° ab, F. 115°; der Farbstoff färbt schwach hellgrün.

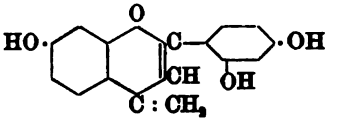
Analog wurde die Einw. von Dinitrophenylpyridinchlorid auf die aus der Kombination von Dimethylanilin, bezw. Dimethyl-m-toluidin u. o-, m- u. p-Nitrobenzaldehyd und darauffolgende Reduktion erhältlichen Aminomalachitgrüne und in den Kernen I. und II. methylierten Aminomalachitgrüne untersucht. — *Verbindung* $C_{51}H_{57}N_6Cl$, aus o-Aminoleukomalachitgrün; rot, sintert von 40° ab, F. 68°; die Farblsg. färbt blaustichig grün. — *Verb.* $C_{51}H_{57}N_6Cl$, aus m-Aminoleukomalachitgrün, grün, F. 78°; die Farblsg. färbt intensiv smaragdgrün. — *Verb.* $C_{51}H_{57}N_6Cl$, aus p-Aminoleukomalachitgrün, grün, F. ca. 72°; der Farbstoff färbt dunkelblau. —

Verb. $C_{55}H_{65}N_6Cl$, aus $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-$2_1,2_2$-methyl-2_3-aminotriphenylmethan, dunkelgelbbraun, F. 102°; die Farblsg. färbt schwach blaugrün. — *Verb.* $C_{55}H_{65}N_6Cl$, aus $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-$2_1,2_2$-methyl-3_3-aminotriphenylmethan; gelbbraun, F. ca. 82°; die Farblsg. färbt gelbstichig grün. — *Verb.* $C_{55}H_{65}N_6Cl$, aus $4_1,4_2$-Tetramethyldiamino-$2_1,2_2$-methyl-4_3-aminotriphenylmethan; gelb, sintert von 60° ab, F. 78°; der Farbstoff färbt lila. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 192—206. 10/2. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) Bloch.

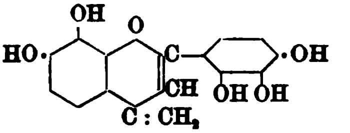
Carl Bülow und **C. Schmid**, *Synthese des Nencki-Sieberschen Gallaceteïns*, $C_{16}H_{12}O_6$. Das 1881 von Nencki u. Sieber aus Resorcin, Eg. u. $ZnCl_2$ bei 150° dargestellte *Resaceteïn* (I.) haben Bülow und Sautermeister (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 354; C. **1904**. I. 670) als *2-o,p-Dioxyphenyl-4-methylen-7-oxy-1,4-benzopyran* erkannt; auf ganz analogem Wege ließ sich nunmehr das aus *Gallacetophenon* mittels $ZnCl_2$ erhältliche Gallaceteïn als das um 2 Hydroxylgruppen reichere 2-*o,m,p*-Trioxyphenyl-4-methylen-7,8-dioxy-1,4-benzopyran aufklären. Der salzsaure Trimethyläther (III.) dieses mit dem Hämateïn isomeren Farbstoffes bildet sich aus Pyrogallol und 2,3,4-Trimethoxybenzoylaceton (II.) nach folgender Gleichung:



I.



IV.



durch Erhitzen mit konz. HCl auf 150—160° kann er zum Gallaceteïn (IV.) verseift werden. — Wie Vff. vor kurzem (S. 679) mitteilten, ist das aus Resorcin u. 2,3,4-Trimethoxybenzoylaceton erhältliche 2-*o,m,p*-Trioxyphenyl-4-methylen-7-oxy-1,4-benzopyran trotz der im 2-Phenylkern benachbart stehenden 3 OH-Gruppen kein guter Lackfarbstoff; im Gegensatz hierzu zieht das Gallaceteïn sehr kräftig auf Beizen — ein Beweis, daſs die in letzterem in Stellung 7 u. 8 haftenden *o*-ständigen Hydroxyle in dieser Beziehung von ausschlaggebender Bedeutung sind. In Übereinstimmung hiermit steht die Tatsache, daſs auch das aus Pyrogallol u. Benzoylaceton darstellbare *2-Phenyl-4-methylen-7-oxy-1,4-benzopyran*, das im anhängenden Benzolkern überhaupt keine OH-Reste aufweist, doch die typischen Eigenschaften der beizenziehenden Farbstoffe zeigt.

Beim Einleiten von HCl-Gas in eine w. Eg.-Lsg. von *Pyrogallol* u. *o,m,p-Trimethoxybenzoylaceton* zeigt sich bald eine rotbraune Färbung, nach deren Auftreten man unter Eiskühlung das Sättigen mit HCl vollendet. Nach 12-stdg. Stehen hat sich dann zu mehr als 90% das *Chlorhydrat* des *2-o,m,p-Trimethoxyphenyl-4-methylen-7,8-dioxy-1,4-benzopyrans* (III.) als Kristallbrei ausgeschieden. Granatrote Prismen aus A. + HCl; F. 200—202° unter Zers.; in W. und Eg. mit roter Farbe unter partieller Dissociation löslich, etwas schwerer in Alkohol und mit violetter Farbe in Pyridin; kaum löslich in Chloroform; unlöslich in Äther und Benzol; die blauen, alkal. Lsgg. werden infolge von Zerss. bald miſsfarbig; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbrot. — Bei wiederholtem Umlösen aus A. + 10% konz. H_2SO_4 geht das Chlorhydrat in das *Sulfat*, $C_{19}H_{18}O_6 \cdot H_2SO_4$, über; leuchtend rote, zu Sternen vereinigte Nadeln,

die bei 115° sintern und bei 124° unter Zers. schm.; zll. in W., schwerer in A. u. Eg.; wl. in Chlf.; unl. in Ä. und Bzl. — Mit alkoh. Pikrinsäurelsg. liefert das Chlorhydrat das *Pikrat* $C_{25}H_{21}O_{12}N_3$; zinnoberrote Nadelbüschel; F. 215° unter Zers.; wl. in A., Chlf.; kaum l. in W., Bzl.; unl. in Ä., Lg. — Aus der Lsg. des Chlorhydrats in h., sehr verd. HCl fällt Na-Acetat die freie Base in violettschwarzen Nädelchen aus; blauschwarze, zu Büscheln vereinigte Stäbchen aus A.; F. 183 bis 184°; swl. in W., leichter und mit violetter Farbe l. in A., Chlf., CS_2; in Eg. mit braunroter Farbe zll. — Das *2-o,m,p-Trimethoxyphenyl-4-methylen-7,8-diacetoxy-1,4-benzopyranol*, $C_{23}H_{22}O_8$, entsteht bei $^1/_2$-stündigem Kochen des Chlorhydrats III. mit Acetanhydrid + Na-Acetat nur zu etwa 3 %; eosinrote Nädelchen aus Benzol; F. unscharf; wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; zl. in Eisessig und Bzl. — Behufs Verseifung des Trimethyläthers mußte mit konzentrierter HCl 24 Stdn. auf 150—180° erhitzt werden; das entstehende *Chlorhydrat des 2-o,m,p-Trioxyphenyl-4-methylen-7,8-dioxy-1,4-benzopyrans* (IV.) hatte sich dann in braunen, schief abgeschnittenen Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer ausgeschieden. Das ungewöhnlich beständige Oxoniumsalz enthält 1 Mol. W. und schm. bei 280°, nachdem es sich schon vorher zers. hat; swl. in W., Eg.; Lsg. in Pyridin braunrot, in NaOH violettrot, in Ammoniak wie auch in verd. NaOH himbeerrot, in konz. H_2SO_4 gelb. — Nimmt man das Chlorhydrat in wenig k. Ammoniak auf, verd. mit 200 ccm sd. W. und säuert sofort mit Essigsäure an, so fällt das freie *Gallacetein* in braunen Nädelchen aus, die 1 Mol. W. enthalten; der F. ist wegen der leichten Zers. des Farbstoffs sehr unscharf, das Erweichen beginnt bei etwa 210°; ll. in Pyridin; wl. in A., Eg.; unl. in Ä., Bzl., Chlf.; die violettroten alkalischen Lsgg. sind wenig beständig. — Das Chlorhydrat färbt chromgebeizte Wolle violetter als Alizarinbraun, aber ebenso echt; auf Alaunbeize haftet das Gallacetein dagegen weit weniger gut. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 850—57. 10/3. [20/2.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Martin Freund u. **Paul Horkheimer**, *Zur Kenntnis des Cytisins.* (III. Mitteilung; vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 605; **37**. 16; C. **1901**. I. 837; **1904**. I. 522.) Bei der Darst. des *Nitrosonitrocytisins* nach PARTHEIL (Arch. der Pharm. **232**. 176; C. **94**. I. 1155) ist die Ausbeute an der bei 244—245° schm. Verb. nur gering; wie Vff. feststellten, erklärt sich dies dadurch, daß neben diesem — nunmehr als *α-Nitrosonitrocytisin* bezeichneten — Körper ein Isomeres auftritt, das *β-Nitrosonitrocytisin*, $C_{11}H_{12}ON_2(NO)(NO_2)$; dieses ist von der *α*-Verb. durch den bei 275° liegenden F., die Unlöslichkeit in A. u. Eg., sowie durch geringere Basizität unterschieden. — Ganz ebenso wie die *α*-Verb. spaltet das *β*-Isomere beim Kochen mit wss. oder alkoh. HCl die NO-Gruppe ab. Das entstehende *β-Nitrocytisin*, $C_{11}H_{13}O_3N_3$, fällt aus W., besser noch aus A., in zu Rosetten vereinigten Nädelchen aus; F. 203°. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{13}O_3N_3 \cdot HCl$. Goldgelbe Nadeln aus W. + absol. A.; F. 293°; sll. in W. — Wird *α*-Nitrosonitrocytisin mit konz. HCl bis zur Lsg. gekocht u. die noch h. Fl. mit in Eg. gel. Brom versetzt, so fällt ein orangerotes *Perbromid* aus, das beim Kochen mit A., rascher bei Zusatz von etwas SO_2, in das Bromhydrat des *α-Nitrobromcytisins* übergeht. Das in W. ll., in verd. A. schwerer l. Salz zeigt nach dem Umlösen aus W. die Zus. $C_{11}H_{12}ON_2Br(NO_2) \cdot HBr + H_2O$ und schm. bei 235°; durch Ausspritzen der wss. Lsg. mit A. wird es wasserfrei vom F. 286° erhalten. — Die Nädelchen der freien Base schm. bei 135°, sind in A. ll. und verschmieren leicht. Auf Zusatz von KNO_2 zur angesäuerten Lsg. des Bromhydrats und Übersättigen mit NH_3 fällt *α-Nitrosonitrobromcytisin*, $C_{11}H_{11}N_2OBr(NO)(NO_2)$, gut kristallisiert aus; aus verd. A. oder konz. HCl + W. umgel., schm. die Verb. bei 245°; durch Kochen mit alkoh. HCl geht sie in *α-Nitrobromcytisinchlorhydrat*, $C_{11}H_{12}O_3N_3Br \cdot HCl$, über; mkr., in Wasser sll., oberhalb 290° schm. Nädelchen. —

Nitrat, $C_{11}H_{12}O_3N_2Br \cdot HNO_3$. F. 238°. — Die Angaben FRIEDMANNS (Dissertation, Berlin 1901), daſs bei der Einw. von HNO_3 auf *Dibromcytisin* ein Nitroderivat entsteht, ist unrichtig: die betreffende Substanz ist eine *Nitrosoverb.*, $C_{11}H_{11}O_2N_3Br_2$, da sie auch durch Nitrosieren von schwach sauren Dibromcytisinbromhydratlsgg. mit KNO_2 gewonnen werden kann. Abgestumpfte, sechseckige Nadeln aus viel A.; F. 214°.

Bei der elektrolytischen Reduktion in 50%ig. H_2SO_4 werden pro Grammmol. *Cytisin* etwa 10 Atome H verbraucht; bei Verwendung von 25 g Alkaloid elektrolysiert man 6 Stdn. mit einer Stromstärke von 40 Amp. und hält die Temperatur des Kathodenraumes durch starkes Kühlen auf etwa 40°; dann neutralisiert man vorsichtig mit Soda, übersättigt mit NaOH und dest. im Dampfstrom, wobei das nicht flüchtige Cytisin zurückbleibt. Das Destillat wird mit ca. 120 ccm $^2/_1$-n. HCl neutralisiert und eingedampft. Das entstehende Chlorhydrat hat wahrscheinlich die Formel $C_{11}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$; zu seiner B. nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{14}ON_2 + 4H_2 = C_{11}H_{20}N_2 + H_2O,$$

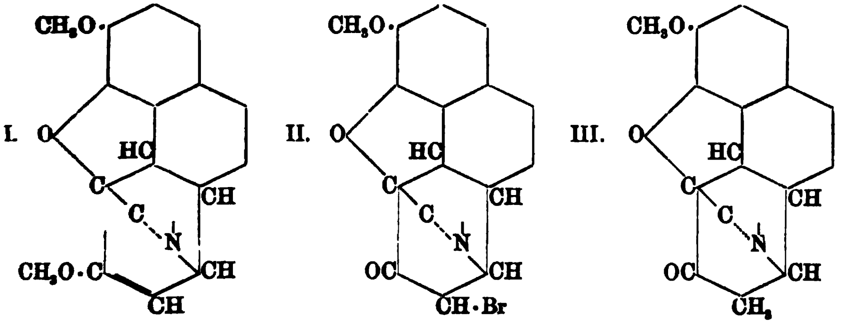
wären demnach nur 8 Atome H erforderlich, so daſs der tatsächliche Mehrverbrauch von H_2 auf Eintritt von Nebenrkk. zurückzuführen ist. — Für die dem Cytisin entsprechende O-freie Verb. $C_{11}H_{16}N_2$ schlagen Vff. den Namen *Desoxycytisin* vor; die erhaltene Base wäre demgemäſs als *Tetrahydrodesoxycytisin* zu bezeichnen; sie ist ein in W. sll., schweres Öl, das in einer H-Atmosphäre bei 270° überdest., stark sperminartig riecht, Lakmus bläut und rasch CO_2 anzieht. — Das Chlorhydrat scheidet sich aus A. + Ä. in mkr. Kristallen ab, bildet aber bei langsamem Verdunsten der Lsg. bis 1 cm lange Kristalle; F. 282°; sll. in W., etwas schwerer in A., unl. in Ä.; $[\alpha]_D = -10° 15'$. — Pt-Salz, $C_{11}H_{20}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Sechsseitige Prismen aus A. oder HCl; F. 235°. — Durch Kochen des Chlorhydrats mit kons. HNO_3, sowie durch Eintragen von Nitrit in die saure Lsg. bildet sich das *Nitrosotetrahydrodesoxycytisin*, $C_{11}H_{19}ON_3$. Nadeln aus A.; F. 150°. — Die Formel dieser Verb. zeigt, daſs in der Hydrobase wie im Cytisin selbst nur eine Iminogruppe vorhanden, das andere N-Atom dagegen tertiär gebunden ist. — Beim Eindampfen mit alkoh. HCl spaltet die Nitrosoverb. die NO-Gruppe wieder ab. — Mit Phenylsenföl vereinigt sich das Tetrahydrodesoxycytisin zu dem *Thioharnstoff* $N:C_{11}H_{19}:N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$; Nadeln aus A.; F. 108°. — Von den beiden N-Atomen der Hydrobase reagiert nur das als NH-Gruppe vorhandene mit CH_3J, selbst wenn letzteres im Überschuſs vorhanden ist und unter Druck gearbeitet wird; die Angabe HORKHEIMERS (Dissertation Berlin, 1905), daſs beide N-Atome Methyl-, bezw. Nitrosogruppen aufnehmen, ist irrtümlich. — Auf Zusatz von Methyljodid zur äth. Lsg. der Base fällt *N-Methyltetrahydrodesoxycytisinjodhydrat*, $N:C_{11}H_{19}:N(CH_3) \cdot HJ$, als weiſser Nd. aus; Tafeln aus A., die nach dem Trocknen bei 110° bei 205—206° schm.; ll. in W., A.; Alkali setzt die mit Wasserdampf flüchtige Base in Freiheit, die sich mit CH_3J zum *N-Methyltetrahydrodesoxycytisinjodmethylat*, $N:C_{11}H_{19}:N(CH_3)_2J$, vereinigt. Bis 1 cm lange Blättchen aus W., Tafeln aus A.; F. 283°; l. in verd. HCl; addiert auch beim Erhitzen unter Druck kein Jodalkyl mehr und wird von Ätzalkalien nicht zerlegt. Führt man aber das Jodid durch Umsetzung mit Ag_2O zunächst in das Hydroxyd über, engt das Filtrat vom AgJ stark ein, gibt Stangenkali hinzu und kocht, so entsteht aus dem quartären Salz das tertiäre *des-N-Dimethyltetrahydrodesoxycytisin*, $N:C_{11}H_{19} \cdot N(CH_3)_2$; hellgelbes, leicht fl. Öl vom Kp. 266 bis 268°; die Salze sind in W. ll. und konnten nicht kristallisiert erhalten werden. — In der *des*-Base (bezgl. dieser Bezeichnung vgl. WILLSTÄTTER, LIEBIGS Ann. **317**. 268; C. **1901**. II. 683) reagieren beide N-Atome mit Methyljodid: Bleibt die äth. Lsg. 14 Tage mit CH_3J stehen, so fällt das *Bisjodmethylat*, $J \cdot (CH_3)N:C_{11}H_{19} \cdot N(CH_3)_3 \cdot J$, als kristallin. Nd. aus, der nach dem Umlösen aus A. bei 293° unter Aufschäumen

schmilzt; sll. in W., wl. in A.; spaltet beim Kochen mit Alkali Trimethylamin ab. — Läfst man auf die äth. Lsg. der *des*-Base dagegen nur 1 Mol.-Gew. Jodalkyl 24 Stdn. einwirken, so scheidet sich ein Gemisch von Jodmethylaten aus, das beim Kochen mit konz. Alkali neben $(CH_3)_3N$ eine ölige Base liefert, während eine beim Erkalten kristallinisch erstarrende M. zurückbleibt. Diese ist das *Monojodmethylat* der Formel $J\cdot(CH_3)N:C_{11}H_{19}\cdot N(CH_3)_2$; Tafeln aus A.; F. 240—241°; sll. in A.; vereinigt sich mit CH_3J zu dem bei 293° schm. Bisjodmethylat. — Das coniinartig riechende Destillat enthielt ein in der Hauptmenge bei 255—265° sd. zähflüssiges und leicht zers. Öl. — Brom wandelt das in Eg. gel. *Tetrahydrodesoxycytisinchlorhydrat* unter starker HBr-Entw. in ein tiefgelbes, kristallisiertes *Perbromid* um, das durch Kochen mit A. in ein *Bromhydrat* der Zus. $C_{11}H_{17}BrN_2\cdot 2HBr$ übergeht. In W. und A. ll. Nadeln, die sich bei 206° zers. und beim Umlösen aus W. verändern, wobei der F. langsam auf ca. 280° steigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 814—25. 10/3. 1906. [8/7. 1905.] Frankfurt a/M. Chem. Lab. d. Physikal. Vereins.) STELZNER.

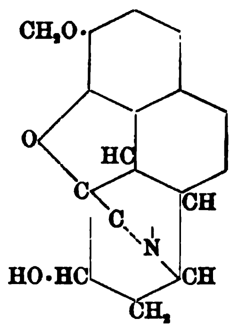
Martin Freund, *Untersuchungen über das Thebain. IV. Abhandlung: Verwandlung des Thebains in Codeïn.* Die vom Vf. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3236; C. **1905**. II. 1444) aufgestellte Formel des Thebains (I.) liefs vermuten, dafs die Brückenbindung, welche den Rest $-CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)-$ (in den Formeln durch —C ...... N— angedeutet) in den tetrahydrierten Benzolkern einfügt, einen besonders günstigen Angriffspunkt für Additionsrkk. darbieten würde; dies ist jedoch nicht der Fall. Wie schon bekannt ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 172; C. **99**. 1685; vgl. auch die citierte Abhandlung III), wird bei der Reduktion zum Dihydrothebain der H unter Aufsprengung des O-haltigen Ringes aufgenommen, und auch die nachstehend referierten Verss. mit Br beweisen, dafs die —C .... N-Brücke sehr fest haftet. Das Thebain nimmt in Chlf. oder Eg. 1 Mol. Halogen auf unter B. einer leicht veränderlichen und deshalb nicht in reiner Form isolierten additionellen Verb.; unter den Zersetzungsprodd. der letzteren findet sich ein sehr gut kristallisierendes Bromhydrat der Zus. $C_{18}H_{20}O_4NBr\cdot HBr$, aus welchem Alkalien eine um 1 Mol. W. ärmere Base $C_{18}H_{18}O_3NBr$ in Freiheit setzen. Die neue Base enthält 1 *N*-Methylgruppe und 1 Methoxyl; wie beim Übergang in Thebenin und Morphothebain, ist auch hier eine der beiden Methoxygruppen des Thebains abgespalten worden. — Der naheliegende Gedanke, dafs die Bromverb. mit Monobromthebenin oder Brommorphothebain identisch sein würde, hat sich nicht als zutreffend erwiesen. Die Verb. ist in Alkali unl. und besitzt Ketoncharakter; mit Hydroxylamin reagiert sie nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{18}O_3NBr + NH_2\cdot OH = C_{18}H_{18}(OH)O_2N(:N\cdot OH) + HBr$$

unter B. eines gut kristallisierten Oxims, und bei der Reduktion geht sie — eben-



falls unter HBr-Abspaltung — in Codeïnon über. — Die Einw. des Halogens auf Thebain ist demgemäfs wie folgt verlaufen: Das Brom lagert sich an die im reduzierten Kern des Alkaloids noch vorhandene Doppelbindung an; das Prod. spaltet aber sofort Brommethyl ab und geht in Bromcodeïnon (II.) über; da dieses durch Entbromen in Codeïnon (III.) und weiterhin durch Reduktion nach Ach und Knorr (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3067; C. **1903**. II. 952) in Codeïn (IV.) umgewandelt werden kann, so ist nunmehr das H-ärmere Thebain in Codeïn übergeführt, nachdem durch Arbeiten von Knorr das entgegengesetzte Problem, d. h. der Abbau des H-reicheren Codeïns zum Codeïnon, schon früher gelöst worden war.

IV. 

Von einer eisgekühlten Chloroformlsg. des Thebains wird Brom unter sofortiger Entfärbung aufgenommen; beim Verdunsten des Solvens im Vakuum hinterbleibt eine zähe, hellbräunliche M., die sich beim Verreiben in ein helles Pulver ohne bestimmten F. verwandelt. Beim Erwärmen mit A. liefert dasselbe eine rotbraune Fl., aus der sich langsam Kristalle ausscheiden, während grofse Mengen amorpher Stoffe in Lsg. bleiben. Etwas gröfsere Quantitäten der kristallisierten Substanz gewinnt man durch $^1/_2$-stünd. Schütteln der Chlf.-Lsg. mit HBr; in relativ bester Ausbeute erhält man jedoch das hier vorliegende *Bromcodeïnonbromhydrat*, $C_{18}H_{18}O_3NBr \cdot HBr + H_2O$, wenn man 20 g Thebain in 150 ccm k. Eg. löst und eine Lsg. von 4 ccm Brom in 60 ccm Eg. zutropft. Jeder einfallende Tropfen scheidet ein rotes Perbromid ab, das beim Umschütteln wieder in Lsg. geht, und langsam kristallisieren dann 12 g Bromhydrat aus. Blättchen aus stark verd. A.; F. 197—198°; gibt selbst bei 130° kein W. ab; ist bei kurzem Kochen mit SS. beständig und wird von Alkalien bei längerem Erwärmen unter Zersetzung partiell gel. — *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{18}O_3NBr \cdot HCl + 2H_2O$ Nädelchen aus verd. HCl; verliert bei 150° 1 Mol. H_2O, bräunt sich bei 190° und schm. bei 194°. — Das freie *Bromcodeïnon* kristallisiert beim Zufügen von NH_3 zur Lsg. des Bromhydrats in verd. A. in Nadelbüscheln aus; F. 156—157° unter Zers.; ll. in Chlf., wl. in Ä., unl. in W.; addiert im Gegensatz zum Codeïnon kein CH_3J, sondern liefert, mit dem Alkyljodid auf 100° unter Druck erhitzt, lediglich das Jodhydrat; auch mit Acetanhydrid tritt keine Rk. ein. — Hydroxylamin verwandelt das Bromhydrat in eine Verb. $C_{18}H_{20}O_4N_2$, in der wahrscheinlich das *Oxim eines Oxycodeïnons* vorliegt. Kristalle aus A.; F. 272—273° unter Zers.; l. in verd. Alkali. — Die Entbromung des Bromcodeïnons gelingt am besten durch Eintragen von Eisenfeile in die verd.-schwefelsaure Lsg.; das nach $^1/_2$-stdg. Einw. durch Soda gefällte *Codeïnon* zeigte nach dem Umlösen aus Essigester den F. 185°, wie ihn auch Knorr beobachtet hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 844—50. 10/3. [21/2.] Frankfurt a/M. Lab. d. Physikal. Vereins.) Stelzner.

R. Stollé, *Zur Kondensation von Aldehyden mit s-Dihydrotetrazinen.* Ruhemann und Merriman (S. 243. 473) glauben, dafs bei Ggw. von Piperidin diese Rk. nach folgendem Schema verläuft:

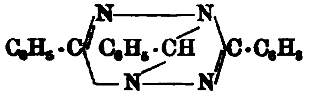
(I.) (II.)

$$\mathrm{CH}<{\mathrm{N-NH} \atop \mathrm{NH-N}}>\mathrm{CH} \longrightarrow \mathrm{CH_2}<{\mathrm{N{=\!=}N} \atop \mathrm{NH-N}}>\mathrm{CH} \longrightarrow \mathrm{C_6H_5 \cdot CH:C}<{\mathrm{N{=\!=}N} \atop \mathrm{NH-N}}>\mathrm{CH}$$

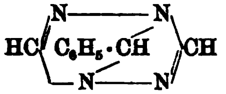
Sie haben jedoch übersehen, dafs Vf. das *Benzyliden-s-dihydrotetrazin* auch in schwach saurer Lsg. erhalten hat, andererseits aber das Benzyliden-*O*-diphenyl-*s*-di-

hydrotetrazin (III.) nicht nur aus Tetrabrombenzalazin + NH_3, sondern auch aus *C*-Diphenyl-*s*-dihydrotetrazin u. Benzaldehyd bei Ggw. von verd. H_2SO_4 darstellen konnte (J. f. pr. Chem. [2] **68**. 468; **71**. 30; C. **1904**. I. 187; **1905**. I. 442). Da in letzterem Fall eine Umlagerung des hydrierten Tetrazinringes unmöglich ist, schliefst Vf., dafs das Benzyliden-*s*-dihydrotetrazin die der Verb. III. analoge Formel IV. u. nicht Formel II. besitzt. — Auf Grund der gleichen Überlegung glaubt er ferner,

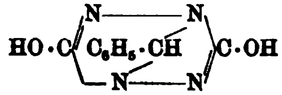
III.



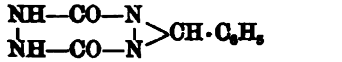
IV.

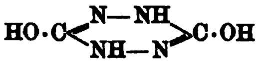


VI.



dafs dem *Benzylidenbishydrazicarbonyl* nicht die von Curtius und Heidenreich (J. f. pr. Chem. [2] **52**. 485; C. **96**. I. 204) angenommene Formel V., sondern das Symbol VI. zukommen dürfte, wobei vorauszusetzen wäre, dafs der *Diharnstoff* tautomer als *C-Dioxy-s-dihydrotetrazin* (VII.) reagiert hat. — Durch Erhitzen von

V. 

VII. 

Orthoameisensäureester mit Hydrazin auf 130° bereitetes *s-Dihydrotetrazin* (I.) wurde in Form seines Chlorhydrats mit Benzaldehyd in wss. Lsg. geschüttelt; das Prod. kristallisierte aus A. in verfilzten Nadeln, schm. bei 170°, war in Ä. und W. wl. u. erwies sich als identisch mit dem von Ruhemann u. Merriman beschriebenen *Benzyliden-s-dihydrotetrazin*. (Ber. Dtsch. chem Ges. **39**. 826—27. 10/3. [19/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Stelzner.

Karl Landsteiner u. **Rudolf Uhlirz**, *Über die Adsorption von Eiweifskörpern.* Veranlassung für diese Unters. war die Analogie zwischen den Rkk. der Immunkörper und den sog. Ab- oder Adsorptionserscheinungen. Die bei den Verss. verwendeten Eiweifskörper waren Albumin, sowie durch fraktioniertes Aussalzen von Pferdeserum hergestellte verd. Lsgg. von Euglobulin u. Pseudoglobulin in 1%ig. NaCl-Lsg. Von diesen Lsgg. wurden je 20 ccm mit 2 g der zu untersuchenden Pulver geschüttelt u. klar filtriert. Im Filtrat wurde die nicht aufgenommene Eiweifsmenge bestimmt. Zunächst zeigte sich eine mit zunehmender Konzentration absolut gesteigerte, relativ verminderte Aufnahme der gel. Stoffe. Die untersuchten Eiweifskörper wurden entsprechend der leichteren Fällbarkeit durch Neutralsalze auch leichter von den angewandten Pulvern adsorbiert, also vom Euglobulin mehr als vom Pseudoglobulin, und von diesem mehr als vom Albumin; dem Albumin stand das Abrin sehr nahe.

Weitere Verss. ergaben, dafs den verschiedenen verwendeten Stoffen ein sehr verschiedenes Aufnahmevermögen für Eiweifs zukommt, das wahrscheinlich von der Oberflächenbeschaffenheit oder Gröfse der Partikel abhängt. Die stark adsorbierenden Pulver waren zumeist amorph (Suida, Monatshefte f. Chemie **25**. 1107; **26**. 413; C. **1905**. I. 128. 974. 1347), doch hatten auch kristallinische Substanzen ein hohes Aufnahmevermögen, z. B. Serpentin. Es kommt aber nicht allein auf die Feinheit der Pulver an, wenn auch dieser Umstand gewifs von Bedeutung ist.

Der chemischen Natur der Substanzen fällt jedenfalls ein mafsgebender Einflufs auf ihr Adsorptionsvermögen für Eiweifs zu. So z. B. nahmen SiO_2 u. saure Silikate (Kaolin, Meerschaum, Serpentin) mehr Eiweifs auf, als nichtsaure (Bergkristall, Pyrop); basische Oxyde adsorbierten mehr als einige neutrale Salze, elementare Stoffe, wie Schwefel und Silber, zeigten keine Adsorption. An der Spitze der Adsorptionsfähigkeit stehen Meerschaum, Kaolin, Fe_2O_3.

In den Resultaten besteht eine Analogie mit denjenigen, welche beim Studium

des Verhaltens der Farbstoffe ermittelt waren, so daſs der Schluſs erlaubt ist, daſs auch bei der Eiweiſsadsorption chemische Kräfte intervenieren, oder elektrische Anziehungskräfte, die von der chemischen Natur der suspendierten Partikel abhängen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **40**. I. Abt. 265—70. Wien. Med.-chem. Inst. u. pathol.-anatom. Inst.) PROSKAUER.

A. Kossel, *Über die einfachsten Eiweiſskörper*. Als einfachste Glieder der Eiweiſsreihe sind die *Protamine* anzusehen; ihr Molekül ist ein sehr groſses, die Mannigfaltigkeit der Bausteine ist jedoch eine verhältnismäſsig geringe. Von ihrer Kenntnis muſs man wesentliche Gesichtspunkte für die Aufklärung der komplizierteren Eiweiſskörper erwarten. Im physiologischen Sinne beruht die B. der Protamine und der ihnen nahestehenden Histone auf einem Vorgange der „Reduktion“, d. h. der Veinfachung im Laufe der Organentwicklung. — Vf. schildert in einem Sammelreferat Historisches und Spaltprodd. der Protamine. (Biochem. Centr.-Bl. **5**. 1—8. März. Heidelberg.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

Thomas B. Osborne und **Ralph D. Gilbert**, *Der Gehalt verschiedener vegetabilischer Eiweiſskörper an Glutaminsäure, bestimmt nach der Hydrolyse mit kochender Salzsäure.* Vff. geben folgende Werte an Glutaminsäure an:

In A. l. Eiweiſskörper aus Getreidesamen:	Glutaminsäure in %		Glutaminsäure in %
Gliadin (Weizen)	37,17	Glycinin (japanische Sojabohne)	17,92
Gliadin (Roggen)	33,81	Konglutin A (Lupinus luteus).	20,96
Hordeïn (Gerste)	36,35	Konglutin B (Lupinus luteus).	30,05
Zeïn (Mais)	16,87.	Konglutin (blaue Lupine) . .	23,00
In W. l. Eiweiſskörper:		*Eiweiſskörper aus Ölsamen:*	
Leukosin (Weizen).	5,72	*In Salzlsgg. l. Proteïne:*	
In Alkali l. Eiweiſskörper:		Amandin (Mandel)	23,14
Glutenin	23,42	Globulin (Sonnenblumensamen)	21,79
Eiweiſskörper aus Hülsenfrüchten:		Corylin (Haselnuſs)	17,94
In Salzlsgg. l. Eiweiſskörper:		Globulin (castor bean) . . .	14,50
Phaseolin (Schminkbohne) . .	12,33	Excelsin (Brasilnuſs)	12,94
Legumin (Wicke)	16,48	Globulin (Baumwollsamen) . .	17,59
Vignin (Erbse)	16,89	Globulin (Kürbissamen) . . .	12,35
Glycinin (gelbe Sojabohne). .	19,46	Edestin (Hanfsamen)	14,00

Aus *animalischen* Eiweiſsarten wurden folgende Werte erhalten:

	Glutaminsäure in %		Glutaminsäure in %
Kaseïn (Kuhmilch).	10,77	Eiweiſs aus Fischmuskeln . .	8,9
Eieralbumin (Hühnereier) . .	9,01	Eiweiſs aus Ochsenmuskeln .	11,1.
Konalbumin (Hühnereier) . .	7,00		

Die Glutaminsäure war als Hydrochlorat isoliert worden. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 333—56. 1/3. Lab. of the Connecticut Agricult. Experim. Station.) ABDERHALDEN.

W. P. H. Van den Driessen Mareeuw, *Beitrag zur Kenntnis des Mucunaöls.* Aus den unschädlichen Samen von Mucuna capitata Dc. aus der Gruppe der Legu-

minosen, die unter den Kratokbohnen angetroffen werden und in Niederländisch-Indien Bengoek heifsen, liefsen sich mit PAe. 2,08 % eines gelbgefärbten, fetten Öles extrahieren, für das folgende Konstanten bestimmt wurden: Öl aus frischem Samen, D. 0,865, E. 3,5°, F. 16°, im ZEISSschen Butterrefraktometer 25°, 66,2 Skalenteile, SZ. 6,72, EZ. 171,5, VZ. 178,22, Jodzahl 103,95, REICHERT-MEISSLs Zahl 0,77. F. des Gemisches der Fettsäuren Ölsäure (?), Palmitin- und Stearinsäure 37°, ihre VZ. 195,6, Jodzahl 112,9, F. der acetylierten Fettsäuren 24°, Acetylsäurezahl der Fettsäuren 145,7, ihre Acetylesterzahl 115,25, ihre Acetylverseifungszahl 260,95. — Öl aus 2 Monate alten Samen, D. 0,8706, SZ. 32,75, EZ. 152,01, VZ. 184,76, Jodzahl 98,6. VZ. der Fettsäuren 187,7, ihre Jodzahl 107,53. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 202—9. 3/3. [Jan.] Utrecht. Pharmaz.-chem. Lab.) LEIMBACH.

E. Bertarelli, *Über die Antilipase.* Vf. arbeitete mit pflanzlichen Lipasen (aus Ricinus und aus der Nufs), sowie mit GRÜBLERs Steapsin und von tierischen Lipasen mit der pankreatischen, derjenigen aus Ochsenleber und der Serumlipase des Ochsen. Das Serum eines mit Ricinuslipase behandelten Hundes enthielt eine *Antiricinlipase* neben der eigenen Serumlipase; die immunisierende Behandlung hatte also nicht auf die Lipase des Serums gewirkt. Die Antiricinlipase wird durch Erwärmen auf 70° nicht beeinflufst, erst bei ca. 80° vermindert sich seine Wirksamkeit. Sie ist bei 25—28° am wirksamsten. Dieser Antikörper beeinflufst weder die Lipase des Serums, noch die Leberlipase, noch die Nufslipase. GRÜBLERs Lipase (Steapsin) scheint seinem Verhalten zur Antiricinlipase nach selbst eine Ricinlipase oder eine dieser nahestehenden Lipase zu sein. — Die Nufslipase ist sehr unbeständig; man erhält durch Immunisieren von Tieren eine entsprechende *Antinufslipase.* Das Verhalten derselben zu den verschiedenen Lipasen führt zu dem Schlusse, dafs die Nufslipase von der Lipase des Ricinus und des Steapsins verschieden ist. Bezüglich der Antilipase des Steapsins bestätigt Vf. die Angaben SCHÜTZEs. Das *Antisteapsin* beeinflufste keine der untersuchten tierischen Lipasen.

Es gelang dem Vf. nicht, die den tierischen Lipasen entsprechenden Antifermente zu erhalten. Durch diese Eigenschaften kann man die tierischen von den pflanzlichen Lipasen unterscheiden. Die Struktur der letzteren ist deshalb mit derjenigen der komplexen Nahrungsmoleküle in Bezug auf die tierischen Protoplasmen verwandt, und die pflanzlichen Lipasen können wie jene Moleküle Antikörper erzeugen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **40**. I. Abt. 231—37. Turin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

L. v. Liebermann, *Sind die hämolytischen Immunkörper oder die Komplemente Katalysatoren, also Fermente?* Im Anschlufs an seine Verss. über die Toxinnatur der Fermente (Deut. med. Wochenschr. **31**. 1301; C. **1905**. II. 1370) hat Vf. Verss. über die Wirkungsweise der Immunkörper (Ambozeptoren) und Komplemente ausgeführt; er ist dabei zu dem Resultat gekommen, dafs man es auch hier nicht mit Fermentwrkgg. zu tun hat. Wäre der hämolytische Immunkörper ein Ferment, so müfste, da ein solches bei der Rk. nicht verbraucht, sondern immer wieder frei wird, die Hämolyse, also der Hämoglobingehalt der abcentrifugierten Fll., mit steigenden Mengen Normalserums (Komplement) und bei längerem Aufenthalt im Thermostaten zunehmen. Die Verss. haben dies nicht ergeben. Ebensowenig war dies bei den Komplementen zu konstatieren. (Deut. med. Wochenschr. **32**. Nr. 7. Hyg. Inst. Univ. Budapest. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

E. G. Martin, *Untersuchung der Sauerstoffabsorption und -konsumption durch das Gewebe des Herzens.* Vf. weist nach, dafs der Herzmuskel die Fähigkeit hat, aus

einem genügend Sauerstoff enthaltenden Medium diesen aufzunehmen. Sehr unterstützt wird dieser Prozeſs durch die Anwesenheit von Calciumionen. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 303—20. 1/3. Physiol. Lab. of Purdue Univ. Lafayette. Ind.)
ABDERHALDEN.

C. Hugh Neilson und **Oliver P. Terry**, *Die Anpassung der Speichelsekretion an die Nahrung.* Vff. zeigen, daſs der Gehalt des Speichels an Diastase der Art der Nahrung angepaſst ist, und daſs das Drüsenextrakt weniger aktiv ist als der Speichel selbst. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 406—11. 1/3. Physiol. Depart. of St. Louis Univ.)
ABDERHALDEN.

Charrin und **Goupil**, *Die Fermente der Placenta.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 391; C. **1905**. II. 1273.) In dem aus der von Blut sorgfältig befreiten Placenta gewonnenen wss. Extrakt konnte ein amylolytisches und ein oxydierendes Ferment nachgewiesen werden. Proteolyse konnte nur beobachtet werden, wenn das Blut aus dem Organ nicht vollständig entfernt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 595—97. [5/3.*].)
RONA.

Th. Bokorny, *Beobachtungen über die Giftmenge, welche zur Tötung einer bestimmten Menge lebender Substanz nötig ist.* Quantitative diesbezügliche Verss. des Vfs. wurden meist an Preſshefe ausgeführt. Es ist nötig, stets zuerst die Verdünnung der tödlichen Dosis festzustellen, sonst findet man diesbezüglich keine Grenze. So kann man Hefe durch 1%, nicht aber durch 0,1% Milchsäure töten. Offenbar beruht das darauf, daſs die Tötung durch chemische Bindung des Giftes im Plasmaeiweiſs erfolgt. — 0,01% Sublimat, wie 0,01% Formaldehyd wirken noch auf Hefe, nicht jedoch 0,001%ige Lsgg. — *Salpetersaures Quecksilberoxyd* wirkt auf Infusorien bereits in 0,001%ig. Lsg.; wie auch *salpetersaures Silber*. Fäulnis wird durch $AgNO_3$ von 1 : 500000 hintangehalten. *Kupfervitriol* von 1 : 50000 tötet binnen 2 Tagen Fadenalgen, Infusorien, Insektenlarven, die auch in Lsgg. von 1 : 200000, nach längerer Zeit, absterben. — 0,01 g Sublimat reicht aus, um 10 g Hefe abzutöten, von Silbernitrat (0,01%ig. Lsg.) ebenfalls 0,01—0,02 g, während die tödliche Gabe von Kupfervitriol für 10 g Hefe zwischen 0,0025 und 0,001 g liegt. — Was die *Oxydationsgifte* anlangt, so konnte bereits durch 0,002% Kaliumpermanganat die Fäulnis in einer fäulnisfähigen Lsg. hintangehalten werden. Weniger schädlich ist Kaliumchlorat: Spaltpilzvegetationen werden erst durch 2% Lsgg. geschädigt. 1 g $KClO_3$ (1% Lsg.) genügt noch nicht, um 10 g Hefe abzutöten; für Kaliumpermanganat liegt die letale Dosis für 10 g Hefe zwischen 0,05 und 0,2 g. Für dieselbe Hefenmenge ist 1 g H_2O_2 (1% Lsg.) noch nicht tödlich, während 0,015 g freies Chlor nahezu, 0,03 g dazu völlig genügen. — Bezüglich der Wrkg. von SS. sei hervorgehoben, daſs *Baldriansäure* selbst in 1% Lsg. und Anwendung gröſserer Lösungsmenge die Hefe nicht tötet. 0,1 g Buttersäure (0,1% Lsg.) reicht aus, 10 g Hefe zu töten, ist also in ihrer Giftigkeit gegen Hefe etwa mit HCl zu vergleichen. Von HCl genügte 0,001%, um die Bewegung von Infusorien u. Schwärmsporen zu hemmen. 0,01% H_2SO_4 war ohne Wrkg. — NaF (0,1—0,25% Lsg.) wirkte auf 10 g Hefe tödlich in Gaben von 0,05—0,1 g. — *Anilinfarben* können schon in sehr verd. Lsgg. rasch tödliche Wrkgg. auf Infusorien ausüben, wie z. B. 0,1% Methylviolett-, Fuchsin-, Safraninlsgg. Methylenblau wirkt etwas langsamer; seine tödliche Gabe für 10 g Hefe ist zwischen 0,2—0,25 g. (Pharm. Centr.-H. **47**. 121—24. 15/2. 146—48. 22/2. 162—65. 1/3. 188—91. 8/3.)
RONA.

S. J. Meltzer u. **John Auer**, *Physiologische und pharmakologische Studien über Magnesiumsalze. II. Die Giftigkeit bei intravenöser Einspritzung; im besonderen die Wirkung auf die Centren der Medulla oblongata.* Vff. haben früher schon auf die

Giftigkeit der Magnesiumsalze hingewiesen (Amer. Journ. of Physiology **14**. 366; C. **1905**. II. 1375). Schon kleine Dosen entfalten bei intravenöser Injektion ihre Giftwrkg. Zunächst wird die Respiration beeinflufst, die vollständig still steht. Das Atemcentrum wird unempfindlich auf Kohlensäure. Durch künstliche Atmung kann die Funktion des Atemcentrums wieder hergestellt werden. Kurze Zeit hintereinander wiederholte Injektionen steigern die Empfindlichkeit des Tieres gegen die Giftwrkg. der Magnesiumsalze. — Gröfsere Dosen beeinflussen auch den Tonus des Vasomotorencentrums. Auch der Schluckvorgang wird beeinflufst. — Bei vollständiger Einstellung der Atmung zeigt das Versuchstier eine allgemeine, tiefe Anästhesie: Die Muskeln sind schlaff. Wird $MgSO_4$ in grofser Verdünnung u. ganz allmählich zugeführt, so fehlen die Vergiftungssymptome. Ein Hund verträgt 1 g $MgSO_4$ per kg Körpergewicht, wenn ihm diese Menge im Laufe einer Stunde zugeführt wird. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 387—405. 1/3. New-York. ROCKFELLER Inst. for Medical Research.) ABDERHALDEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ar. Cache, *Rolle des $MgNH_4PO_4$ bei der Zubereitung der Nährböden.* Vf. empfiehlt, namentlich für die Kulturen von pathogenen Bakterien, der Peptonbouillon (bereitet aus 250 g Fleisch u. 500 g W.) einen Zusatz von 1 g Magnesiumammoniumphosphat zu geben. Auch die Erzeugung der Toxine gelingt auf diesem Nährboden sehr gut. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **40**. I. Abt. 255—58. Warschau. Lab. f. allgem. Patholog.) PROSKAUER.

P. Viala u. **P. Pacottet**, *Über die sporenbildenden Hefen der Pilze mit Perithecium (Gloeosporium).* Aus den Mycelfäden von Gloeosporium nervisequum Saccardo geht Sprofshefe, die 1% A. bildet, hervor. Das G. nervisequum und G. ampelophagum bilden endogene Sporen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 458 bis 461. [19/2.*].) RONA.

Heinrich Zikes, *Über eine neue Anomalushefe.* Aus Boden hat Vf. eine kleinzellige Hefeart gezüchtet, deren morphologische u. kulturelle Eigenschaften er beschreibt. Das charakteristische Merkmal dieser Hefe ist eine ganz merkwürdige schleimige Konsistenz ihrer Kolonien und Kulturen auf einigen festen Nährböden, die auf einer starken Verquellung der Membran beruht. Auf fl. Nährböden bildet sie Häute, wozu diese Hefe nicht des vollen O-Gehalts der Luft bedarf, sondern dies intensiver in einer Atmosphäre tut, in der andere Gase, z. B. CO_2, Dämpfe der Essigsäure, des A. u. dgl. m. enthalten sind. Die Hefe vergärt Glucose zu 49,4 %, Fruktose zu 53,1 %; andere Kohlehydrate zeigten keine Abnahme, obwohl sich die Hefe auch in ihren Lsgg. vermehrte. Die starke Vermehrung geht hier also allein auf Kosten der im benutzten Hefewasser enthaltenen, leicht assimilierbaren Stoffe vor sich. Bemerkenswert ist die B. von Essigsäureester, besonders in Würze, durch die Hefeart. Vf. nennt sie *Willia Wichmanni.* (Allg. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. **1906**. Januarheft, S. 1—3. Wien. Österr. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauind. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Claudio Fermi, *Die saccharifizierende Wirkung des Bac. tuberculosis.* Wie die Streptothrixarten, vermag auch der Tuberkelbacillus Kartoffelstärke zu verzuckern. Auf einem Glycerin-Kartoffelbrei, der nach 4 wöchentlicher Beobachtung bei 37° für sich keine Spur Zucker zeigte, verursachten Tuberkelbacillen stets Zuckerbildung (Reduktion der FEHLINGschen Lsg.). (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **40**. I. Abt. 187—88.) PROSKAUER.

Fehrs, *Die Beeinflussung der Lebensdauer von Krankheitskeimen im Wasser durch Protozoen.* Die Arbeit EMMERICHs über die Beurteilung des W. vom bakteriologischen Standpunkte (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **8**. 77; C. **1904**. II. 721; vergl. auch HUNTEMÜLLER, S. 150) veranlaſste Vf., den Einfluſs der Protozoen auf Krankheitserreger des *Typhus* und der *Cholera* im W. festzustellen. Mit Recht weist Vf. darauf hin, daſs es sehr mühselig und zeitraubend ist, in einem W., welches rasch sich vermehrende Wasserbakterien enthält, nach Verlauf von Stunden oder gar Tagen die Zahl der pathogenen Keime gesondert festzustellen. Deshalb hegt er Zweifel an der Genauigkeit der zahlenmäſsigen Angaben EMMERICHs über die Befunde von Typhusbacillen im Rohwasser. Vf. stand nach einer Anzahl mühseliger Verss. von der quantitativen Feststellung der Typhusbacillen von W. ab und verwandte nur den qualitativen Nachweis.

Vf. bestätigt die Angaben EMMERICHs von der Vermehrung der Flagellaten (Bodo saltans und ovatus) im W. nach Einsaat von Typhus- und Choleravibrionen. Die letzteren konnten aber noch bis zum 20., bezw. 10. Tage nachgewiesen werden, während diese Keime sich bei Abwesenheit von Flagellaten (im gekochten, sterilisierten W.) bis zum 76., bezw. 52. Tage hielten. Durch diese Verss. war der raschere Untergang eingesäter Krankheitskeime im Rohwasser bei Ggw. von Flagellaten bestätigt; auch ergaben weitere Verss., daſs den Protozoen eine wesentliche Rolle bei dieser Vernichtung zukommt, jedoch kann man nicht behaupten, daſs sie allein den Untergang der erwähnten pathogenen Keime veranlassen. Hier spielen auch noch die den letzteren im W. dargebotenen Ernährungsbedingungen und chemischen Bedingungen eine Rolle. EMMERICH geht also zu weit, wenn er den Beweis für erbracht hält, daſs die Verbreitung von Seuchen durch W. unmöglich sei. (Hygien. Rdsch. **16**. 113—21. Göttingen. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Antonio Rodella, *Über die Klassifizierung der Bakterienflora der Milch mit besonderer Berücksichtigung der säurelabbildenden Bakterien.* Im Anschluſs an die Mitteilung von GORINI (Milchwirtschaftliches Centralblatt **1**. Heft 11; C. **1905**. II. 1548) über den *Bac. acidificans presamigenes casei* führt Vf. aus, daſs die S. an u. für sich kein absol. Kriterium für das antagonistische Vermögen angibt, das sie gegen die Wrkg. des tryptischen Enzyms ausübt. Bei seinen Unterss. über den Granakäse von Lodi traf Vf. Bacillen an, die in der Milch sogar 90 % S. (als $^1/_{10}$-n. NaOH-Lsg. ausgedrückt) entwickelten u. das Kaseïn völlig zersetzten. Hierbei hat auch der Charakter der S. groſse Bedeutung, der nicht nur auf die Wrkg. der organischen Fermente einen Einfluſs ausübt, sondern auch auf die Milch selbst. Letztere bleibt beispielsweise völlig unverändert, wenn Capronsäure im gleichen oder doppelten Verhältnis zu jenem Quantum Essigsäure hinzugefügt wird, das eine deutliche Fällung des Kaseïns hervorruft. Im allgemeinen läſst sich behaupten, daſs die festen SS. dem *tryptischen Bakterienenzym* gegenüber eine viel stärkere antagonistische Wrkg. entfalten, als die flüchtigen SS. Die einzelnen Trypsine bakteriologischen Ursprungs verhalten sich sehr verschieden hinsichtlich ihrer Widerstandskraft gegen Hitze u. die verschiedenen SS., sie entwickeln sich in der Regel sehr schwer in „säuriger Umgebung"; haben sie sich aber einmal dort gebildet, oder werden sie in genügender Konzentration eingeführt, dann sind sie fähig zu peptonisieren, auch wenn sie SS. gleich jener vor sich haben, wie sie von den stärksten Fermenten der Milchsäuregruppe geliefert werden können.

Die starke Zunahme von S. in Bakterienkulturen der Milch, worin eine rasche Peptonisierung des Kaseïns Platz greift, ist in vielen Fällen, nicht wie GORINI will, der Ausdruck einer Milchzuckergärung, sondern vielmehr der einer wirklichen und eigentlichen Gärung des Kaseïns unter B. von höheren fetten, flüchtigen SS.

Der „*Capronsäurebacillus*" erzeugt aus reinem Kaseïn mit W. eine Acidität von 110—140 % (in $^1/_{10}$-n. NaHO-Lsg. ausgedrückt) u. peptonisiert das Kaseïn intensiv.

Wenn nach GORINIS Ansicht der Bac. acidificans pressamigenes casei wirklich als eine sporenbildende, gut charakterisierte, von den gewöhnlichen peptonisierenden Bacillen oder den Tyrothrixarten verschiedene Spezies aufgefaßt werden soll, so muß bewiesen werden, daß er in hervorragender Weise Milchzucker zu vergären im Stande ist, u. daß die in den Milchkulturen dieses Bacillus entwickelte S. auf die fragliche Gärung und nicht auf jene des Kaseïns zurückzuführen ist. Dieser Beweis steht aber noch aus. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 8—12. Januar. Lodi. Kgl. Vers.-Stat. f. Käsebereit.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

J. König, J. Hasenbäumer und **E. Coppenrath**, *Einige neue Eigenschaften des Ackerbodens.* 1. Verhalten des Ackerbodens beim Dämpfen. Frühere Verss. (Landw. Ver.-Stat. **61**. 371; C. **1905**. I. 894), den kolloidalen Zustand des *Bodens* durch Erhitzen auf 200° aufzuheben, um so eine Lsg. der adsorptiv gebundenen Nährstoffe zu erreichen, haben nicht zum Ziele geführt. Dagegen gelang es durch 3-stdg. Dämpfen im Autoklaven bei 4 Atmosphären (je 250 g der Bodenarten wurden mittels leinenen Beutelchens in 3—4 l W., die sich in einem Kupferkessel befanden, eingehängt), Lsgg. zu gewinnen, die so erhebliche Mengen an l. Salzen, besonders an P_2O_5 u. K_2O, enthielten, daß auf das Löslichwerden adsorptiv gebundener Nährstoffe geschlossen werden muß. Durch weitere Unterss. soll ermittelt werden, durch welchen Dampfdruck die größten Mengen in Lsg. zu bringen sind, und in welchem Verhältnisse die gel. Nährstoffe zu den durch die Pflanzen aufgenommenen stehen.

2. Die katalytische Kraft des Bodens. Aufgeschwemmter Boden gibt in ähnlicher Weise wie Milch mit p-Phenylendiamin und H_2O_2 Blaufärbung. Aus je 20 ccm 2%ig. H_2O_2 entwickelten in 1 Stde. 5 g lufttrockene Substanz von Sandboden 10,5 ccm, von lehmigem Sandboden 27,5 ccm, von Lehmboden 45,0 ccm, von Kalkboden 148,0 ccm, von Tonboden 100 ccm, von Lehmschieferboden 91,0 ccm O_2. Durch Erhitzen unter Druck, durch $HgCl_2$, Jod, HCN, Chlf. wird die O_2-Entw. stark herabgesetzt, bezw. fast ganz aufgehoben (HCN). Mit HCl ausgekochte Bodenrückstände, Seesand, gefälltes $CaCO_3$, Kaolin, Albit oder Torf geben keine O-Entw. oder nur in Spuren. Da ferner die Menge des entwickelten O_2 in geradem Verhältnis zur Stärke der Rk. mit p-Phenylendiamin steht, muß angenommen werden, daß die O_2-Entbindung durch Ackerboden auf einer katalytischen Wrkg. beruht, die vorwiegend durch Katalasen, zum geringeren Teil durch unorganische Kolloide verursacht wird. Die Unterss. werden fortgesetzt.

3. Der osmotische Druck des Bodens. Da anzunehmen ist, daß die *Best. des osmotischen Druckes* auch für die Bodenunters. von Nutzen sein kann, haben Vff. eine Anzahl der Verff. zur Herst. einer hemipermeablen Schicht geprüft. Die bisherigen Verff. haben zu keinen befriedigenden Ergebnissen geführt, dagegen gelang es den Vffn., nach einem näher beschriebenen Verf. eine für ihre Zwecke brauchbare hemipermeable Schicht in Chamberlanderzen, bezw. Tonzellen herzustellen. Vff. hoffen, das osmotische Verf. so einrichten zu können, daß es für praktische Laboratoriumszwecke anwendbar ist, und stellen Mitteilungen über ihre Unterss. mit Böden in Aussicht. (Landw.-Ver.-Stat. **63**. 471—78. 3/3. Münster i. W.) MACH.

Julius Stoklasa, *Treten Stickstoffverluste im Boden ein bei Düngung mit Chilesalpeter?* (Unter Mitwrkg. von **Joh. Jelinek** und **Ad. Ernest**.) Zur Entscheidung

der Frage, ob die *Denitrifikationsbakterien*, die sich z. B. in Rübenböden in beträchtlicher Menge vorfinden, *Stickstoffverluste*, namentlich bei reichlicher Salpeterdüngung, erzeugen können, wurden je 50 g humusreicher Ackerböden und böhmischer Rübenböden in 500 ccm GILTAY-ABERSONscher Nährlsg. der Gärung überlassen. Enthielt die Lsg. Glucose oder citronensaure Salze, so trat schnell Gärung ein, und es liefsen sich erhebliche N-Verluste nachweisen. War die Nährlsg. dagegen frei von Glucose und Citronensäure, so wurde erheblich weniger CO_2 ausgeatmet, und N-Verluste waren analytisch nicht zu ermitteln. Auch in wss. Bodenauszügen, die eingeengt, sterilisiert und mit Nährsalzen ($NaNO_3$ etc.) versehen waren, wurde durch den energisch denitrifizierenden Bac. Hartlebi keine Gärung und kein N-Verlust hervorgerufen. Vf. schliefst hieraus, dafs die in Ackerböden, speziell in böhmischen Rübenböden enthaltenen organischen Substanzen keine vorteilhafte C-Quelle für die Respirationsvorgänge der Denitrifikationsbakterien sind. Bei starkem Luftzutritt, wie ein solcher bei guter mechanischer Pflege des Bodens stattfindet, können Verluste an elementarem N nicht entstehen, wohl aber aus den Nitraten sich immer Nitrite bilden. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 223—33. Febr. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) MACH.

Th. Pfeiffer, A. Einecke, W. Schneider und **A. Hieper**, *Versuche über die Kali- und Natronaufnahme der Pflanzen.* In Fortsetzung früherer Verss. (S. 585) wurden Gefäfsverss. mit *Gerste* auf einem zeolithfreien Boden angestellt, dem die verschiedensten kalifreien Doppelsilikate mit, bezw. ohne K-Salze zugesetzt wurden. Hierbei hat sich folgendes ergeben: 1. Die K_2O-Ausnutzung war sehr gleichmäfsig u. hoch, mit 300 mg K_2O wurde eine Mehrernte von 27 g mit 41% Körnern erzielt; 1 g K_2O produzierte 22,14 g Stärkemehl. — 2. Der K_2O-Gehalt der Körner war ziemlich konstant, das Na_2O bewegte sich in sehr engen Grenzen. Das Stroh ist bei K_2O-Mangel im Boden sehr K_2O-arm, zeigt bei genügendem K_2O-Vorrat einen mittleren Gehalt und bei Überschufsdüngungen eine K_2O-Speicherung. Das Na_2O tritt stets weit hinter das K_2O zurück. — 3. Ein durch Basenaustausch entstandener Kalizeolith kann sich als eine gute K_2O-Quelle erweisen. — 4. Die Ggw. von *Zeolithen* kann durch eine Minderaufnahme an K_2O eine Ertragsverminderung, besonders an Körnern, zur Folge haben. — 5. Die indirekte Wrkg. des Na_2O ist wesentlich einer vermehrten Lsg. des Bodenkalis auf dem Wege des Basenaustausches zuzuschreiben. — 6. Düngung mit K_2O-freien Salzen kann längere Zeit Ertragssteigerungen bewirken, doch macht sich ein solcher Raubbau immer später oder früher geltend. — 7. Eine Na_2O-Zufuhr macht die assimilierte K_2O-Menge in gesteigertem Grade für die B. der Körner verfügbar und wirkt auf diese indirekt günstig ein. Bei reichlichster Ggw. von K_2O und Na_2O wird diese innerhalb der Pflanze verlaufende indirekte Wrkg. des Na_2O ausgeschaltet. — 8. Eine direkte Beteiligung des Na_2O an der Körnererzeugung unter teilweiser Vertretung des K_2O kann nicht völlig in Abrede gestellt werden, doch ist diesem Vorgang keine wesentliche Bedeutung beizumessen. (Mitt. d. landw. Inst. d. Univ. Breslau **3**. 567—613; Z. f. ges. Brauw. **29**. 142—45. 2/3. Ref. ERNST WEIN.) MACH.

R. Ulbricht, *Über die bei den 1896er bis 1903er Vegetationsversuchen über die Wirkung der Kalkerde und Magnesia in gebrannten Kalken, in Mergeln und Kalksteinmehl erfolgte Aufnahme von Mineralstoffen seitens verschiedener Kulturgewächse.* Im Anschlufs an frühere Veröffentlichungen über die Wrkg. des *Kalkes* und der *Magnesia* auf die Erträgnisse von Kulturpflanzen (Landw. Vers.-Stat. **52**. 383; **57**. 103; **59**. 1 u. 425; **60**. 135; **61**. 357; C. **1900**. I. 363; **1902**. II. 398; **1903**. II. 1290; **1904**. I. 534 u. 1500; **1905**. I. 896) berichtet Vf. nunmehr über ihre Wrkg. auf die Mineralstoffaufnahme bei *Kartoffeln*, *Hafer*, *Mais*, *Roggen*, *Gerste*, *Ölrettich*,

Lupine, *Wicke*, *Rotklee* und *Seradella*, die teils in frisch gedüngtem Boden, teils als Nachfrucht angebaut worden waren. Die aus dem umfangreichen Analysenmaterial für die einzelnen Versuchspflanzen sich ergebenden Schlußfolgerungen, deren Wiedergabe hier nicht angängig ist, werden eingehend erörtert. (Landw. Vers.-Stat. **63**. 321—74. 3/3. Dahme. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

E. Haselhoff, *Untersuchungen über die Futtermittel des Handels: Buchweizen.* Die vorliegende Monographie, die sich den bisher erschienenen, vom Verbande landw. Versuchsstationen im Deutschen Reiche veranlaßten Monographien über Handelsfuttermittel anschließt, behandelt die Produktionsmengen, die Varietäten, Anbau, Kultur, chemische Zus. und Beschaffenheit des Buchweizens, die Entstehung und Zus. der Buchweizenabfälle, die mkr. Kennzeichen, die Ausnutzung der Nährstoffe und die bei der Verfütterung des Buchweizens gemachten Beobachtungen. (Landw. Vers.-Stat. **63**. 375—406. 3/3.) MACH.

J. Hansen, *Fütterungsversuche mit Milchkühen.* (Unter Mitwrkg. von **K. Hoffmann**, **H. Herweg** und **W. Hömberg**.) Die nach dem Periodensystem durchgeführten Verss. haben der Hauptsache nach folgendes ergeben: Die geprüften Futtermittel wirkten bei gleichem Gehalt der Ration an verdaulichen Nährstoffen in ganz ungleichem Maße auf den *Milchertrag* ein. *Maizena* steigert gegenüber der *Weizenkleie* die Menge, drückt aber den Fettgehalt der Milch herab; der Ertrag an Fett ist etwa derselbe. *Kokoskuchen*, *Palmkernkuchen* und *entöltes Palmkernmehl* liefern annähernd die gleiche Milchmenge wie die Weizenkleie, steigern aber den Fettgehalt in auffälliger Weise. Gleiche Mengen von verdaulichen Nährstoffen wirken in Form von Kokoskuchen nicht besser als in Form von Palmkernrückständen. (Landw. Jahrbb. **35**. 125—58. 13/2. Bonn-Poppelsdorf. Gutswirtsch. Dikopshof d. landw. Akad.) MACH.

Th. Henkel und **E. Mühlbach**, *Über Menge und Fettgehalt der vom Kalbe beim Saugen aufgenommenen Milch. Ein Beitrag zur Aufzucht der Saugkälber.* In einer Arbeit über „gebrochenes" Melken und Saugen hat HENKEL (Mitt. d. kgl. Bayr. Akad. f. Landw. u. Brauerei Weihenstephan. Freising **1905**. 129) festgestellt, daß beim Saugen wie beim Melken die den einzelnen Eutervierteln entnommene Milch nach und nach immer fettreicher wird. In den vorliegenden Unterss. wurde dies auch für die *Kolostralmilch* bestätigt, so daß das Ansteigen des Fettgehaltes als eine ganz allgemeine, gleich zu Beginn der Laktation einsetzende Erscheinung zu betrachten ist. Aus den Beobachtungen, die Vff. an 7 Saugkälbern 3—5 Wochen lang nach der Geburt gemacht haben, wobei die aufgenommene Milchmenge aus der Körpergewichtszunahme der Kälber nach dem Saugen ermittelt und der Fettgehalt dieser Milch nach dem Gehalt der den Eutervierteln vor und nach dem Saugen entnommenen Milch geschätzt wurde, hat sich ergeben, daß die Ernährung des Kalbes, wenn man es am Muttertiere saugen läßt, nicht als gleichmäßig zu bezeichnen ist, auch wenn man die Art des Saugens modifiziert. Nur beim Tränken mit der Durchschnittsmilch eines Gemelkes des Muttertieres oder später mit Sammelmilch vermag man die Menge der Milch genau und den Fettgehalt annähernd gleich einzuhalten, doch läßt sich auf Grund der vorliegenden Unterss., die nur eine zahlenmäßige Feststellung der vom Kalbe beim Saugen aufgenommenen Milch und ihres Fettgehaltes bezweckten, nicht angeben, ob der Fettgehalt der Tränkmilch dem Kalbe am zuträglichsten ist. (Landw. Vers.-Stat. **63**. 407—69. 3/3. Weihenstephan.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Jas. H. Bowman, *Eine Kristallisationsstudie.* Wenn eine geschmolzene kristallisierfähige Substanz mit einem Kolloid gemischt wird, so wird die Kristallisation beeinflufst. Entweder wird sie ganz verhindert, oder das Kristallwachstum wird in einigen Richtungen unterdrückt; der Kristall kann auch zu abnormen Verhältnissen auswachsen und zu einem Kristallkomplex werden, kann mit anderen verschmelzen, sich im Kreis drehen oder umbiegen. Zur Erklärung dieser Erscheinungen stellt Vf. 2 Hypothesen auf und erläutert sie an einigen Beispielen: 1. Es bestehen Kraftlinien, denen entlang Kristallisation erfolgt, welche je nach der Form des Kristalles und seiner Natur verschiedene Intensität haben. 2. Die Störungen der Kristallisation rühren davon her, dafs das Material zur B. des Kristalles nicht so rasch geliefert werden kann, als die kristallbildende Kraft es verlangt. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 143—45. 28/2. 1906. [19/10.* 1905.] Toronto. Canada.) LEIMBACH.

Hilda Gerhart, *Über die Veränderungen der Kristralltracht von Doppelsulfaten durch den Einflufs von Lösungsgenossen.* Als Lösungsgenossen wurden verwendet: 1. H_2SO_4 im Verhältnis der einfachen Mol.-Geww., 2. das betreffende Schwermetallsulfat, 3. das betreffende Alkalisulfat. Die Unterss. erstreckten sich auf Salze von Zn, Ni, Mg u. Cu. Die Kristalle wurden gezogen, indem Kristallkeime an Coconfäden in die Mutterlauge gehängt wurden. Resultate: 1. Was den Einflufs der Lösungsgenossen anlangt, so zeigen die Doppelsalze von Zn, Ni, Mg in vielen Stücken Übereinstimmung, die Cu-Salze weichen völlig ab. — 2. Bei den Doppelsalzen von Zn, Ni, Mg scheint selbst reichlicher Zusatz von reiner H_2SO_4 zur Mutterlauge auf die Kristallgestalt ohne Einflufs zu sein, nur beim Zn-K-Sulfat ist eine Flächenvermehrung zu bemerken. — 3. Der Einflufs von Alkali-, bezw. Schwermetallsulfatüberschufs ist verschieden bei den K- u. NH_4-Salzen des Zn, Ni u. Mg. α. Kaliumsalze: Alkalisulfatüberschufs bewirkt Abplattung der Kristalle nach der c-Fläche und Empfindlichkeit gegenüber Konzentrationsströmungen. Schwermetallsulfatüberschufs verursacht Streckung nach der Vertikalachse u. Flächenarmut. β. Ammoniumsalze: Alkalisulfatüberschufs bedingt Abplattung der Kristalle nach dem Orthodoma u. starke Ausbildung der Längsfläche, bei Ni- u. Mg-Salz nach Flächenreichtum. Schwermetallsulfat bewirkt bei den 3 Salzen keine analogen Veränderungen. — 4. Bei den Cu-Salzen beeinflufst Zusatz freier H_2SO_4 die Kristallausbildung, die Individuen aus s. Lsg. nehmen eine Mittelstellung ein zwischen denen aus reiner Lsg. und denen aus Lsg. mit Alkalisulfatüberschufs. — 5. Überschufs von K-Sulfat bedingt Streckung nach den rückwärtigen Pyramiden und starke Ausbildung des Orthodomas. — 6. Ammoniumsulfatüberschufs bewirkt spärliche Flächenausbildung und Zusammentreten der Orthodomenflächen. — 7. Bei Cu-Sulfatüberschufs verschwinden die Flächen der Einheitspyramiden, dagegen bilden sich ($\bar{1}21$) stark aus. Beim K-Salz ergibt sich Streckung nach diesen Flächen, die aber beim (NH_4)-Salz durch das Orthodoma unterdrückt wird. — Dem Original sind Figuren u. ausführliche Tabellen beigegeben. (TSCHERMAKs Mitt. **24**. 359—416. Wien.) ETZOLD.

F. Cornu, *Versuche über die saure und alkalische Reaktion von Mineralien, insbesondere der Silikate.* Indem Vf. unter den erforderlichen Vorsichtsmafsregeln die Mineralien in der Achatschale fein pulverte, mit W. anfeuchtete, spitz zugeschnittenes neutrales Lakmuspapier von violetter Färbung auflegte (das blaue Papier war gänzlich ungeeignet) und das Ganze mit einem Glassturze bedeckte, erhielt er fast momentan oder nach Stunden deutliche Rkk., die er nach der Intensität in Gruppen

teilte u. tabellarisch aufzählt. Es zeigte sich, daſs sämtliche Mineralien der Kaolin- u. Pyrophyllitgruppe, die Opale u. eine Anzahl Glimmermineralien sauer reagieren. Am stärksten war die saure Rk. bei den dem Kaolin analog zusammengesetzten Nontroniten ($H_4Fe_2Si_2O_9$). Die ausführliche Tabelle über erhaltene saure oder alkal. Rk. siehe im Original. (Tschermaks Mitt. **24**. 417—33. Wien.) Etzold.

Michaela Vučnik, *Versuche über Ausscheidung aus Silikatschmelzen.* Statt wie früher zwei (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1904**. 295—302. 340—46. 364—73; C. **1904**. II. 1754) schmolz Verfasserin nunmehr 3 Mineralien in verschiedenen Verhältnissen und beobachtete die FF. vom Glas- und Kristallgemenge, die EE. und die Ausscheidungen. Die Versuche erstreckten sich auf Anorthit-Hedenbergit-Olivin, Leucit-Olivin-Akmit, Labrador-Ägirin-Eläolith. Ferner wurde in eutektischen Gemischen zweier Komponenten (Fayalit-Anorthit, Anorthit-Olivin) die Erniedrigung des F. unter den der leichter schmelzbaren bestimmt. Die Detailergebnisse sind im Original nachzulesen. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 132—56. 1/3. Graz.) Hazard.

A. Miethe, *Über die Färbung von Edelsteinen durch Radium.* Hell gefärbte Steine sind empfindlicher als stark gefärbte, vielleicht weil erstere keine färbenden, chemischen Beimengungen enthalten. Diamant (Borneo) wird gelb gefärbt und bleibt selbst beim starken Erhitzen gelblich, während ein ebenfalls wasserheller brasilianischer Diamant sich nicht anfärbt. Hellblaue Ceylonsaphire werden und bleiben goldgelb, während dunkle Saphire anderer Provenienzen keine Farbänderung zeigen. Grüner Korund und Rubin verändern sich ebenfalls nicht, während ein hellvioletter schmutzig graublau wird. Ein Kolumbiasmaragd hellt sich auf; das Absorptionsspektrum bleibt qualitativ ungeändert. Ein farbloser brasilianischer Topas wird hellgelb und zeigt beim Erwärmen prächtige Lumineszenz, andere Topase ändern sich wenig oder gar nicht. Chrysoberylle der verschiedensten V. bleiben unverändert. Dunkle Turmaline ändern sich nicht. Ein am einen Ende roter, am anderen grüner, in der Mitte farbloser Turmalin wird in der Mitte durchgeschnitten und bestrahlt. Die anfangs farblosen Enden nehmen langsam die Farben der anderen gefärbten Enden an! Citrin und Bergkristall färben sich sehr langsam grau, Amethyst ist unempfindlich; Rauchquarz wird schwach gelblich. Vielleicht kann man durch die Ra-Probe Spuren von färbenden Substanzen nachweisen. (Ann. der Physik [4] **19**. 633—38. 2/3. [10/1.].) W. A. Roth-Berlin.

E. H. Kraus u. **W. F. Hunt**, *Vorkommen von Schwefel und Cölestin in Maybee, Michigan.* Ein echter, bisweilen kieseliger oder auch bituminöser Dolomit ist in seinen oberen Lagen dicht, nach unten zu porös und kavernös. In den Höhlungen sitzen gediegener S, Cölestin, Calcit und Gips. Einen Gehalt von 14,32% Cölestin ergab die Analyse auch in dem im übrigen normalen, nur auffallend schweren (D. 2,80 bis 3,45) oberen Dolomit. Vf. meint, und sucht diese Ansicht durch eine Analyse zu stützen, daſs der Cölestin ausgelaugt u. zu Sulfid reduziert wurde, woraus dann, vielleicht unter Mitwirkung organischer Substanz, H_2S und daraus wieder reiner S entstand. Die Ggw. von H_2S in der Gegend wird durch die vielen „Schwefelquellen" erwiesen. Der Cölestin hatte D. 3,979 und bestand aus 0,225 SiO_2, 0,140 Al_2O_3 + Fe_2O_3, 0,460 CaO, 0,130 MgO, 1,290 BaO, 53,765 SrO u. 43,590 SO_3. Eine kristallographische Beschreibung sowie eine solche der Ätzfiguren ist beigegeben. (Am. J. Science, Silliman [4] **21**. 237—44. März. Mineralog. Lab. Univ. of Michigan.) Etzold.

Wladimir Luczizky, *Der Granit der Kösseine im Fichtelgebirge und seine Ein-*

schlüsse. In dem Granit entdeckte Vf. optisch positiven Mikroklin u. schlägt dafür den Namen *Isomikroklin* vor. (TSCHERMAKs Mitt. **24**. 345—58.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Otto Pankrath, *Maisuntersuchung in geschlossenen Bechern.* Bei Benutzung offener Maischbecher ist infolge der ziemlich starken Abdunstung aus der Maische die Temperatur im Becher immer um etwa 3—5° gegen die des Wasserbades zurück, was gegen Ende des Steigerns zu einer Überhitzung Veranlassung geben kann. Vf. hat deshalb einen geschlossenen *Maischbecher* erdacht, bei dem das Thermometer festgestellt ist, u. das Rühren durch einen durch den Deckel durchgeführten Rührer ermöglicht ist. Zur Entnahme eines Maischetröpfchens für die Verzuckerungsprobe dient das Thermometer. In dem geschlossenen Becher läßt sich die Temperatur viel leichter regulieren, und die Verzuckerungsdauer ist kürzer, da der Streifen angetrockneter Maische, welcher sich im offenen Becher auch bei vorsichtigstem Rühren bildet, vermieden wird und nicht zu Täuschungen führen kann. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 141—42. 2/3. Frankfurt a/M. Brauerei HENNINGER.) WOY.

Franz Neumann, *Anwendung von Kobaltoxyd bei der Elementaranalyse der Kohlen.* Der Vf. prüfte wegen der guten Wrkg. des Kobaltoxyds als O-Überträger bei Best. des S (S. 1049) dessen Brauchbarkeit für die Elementaranalyse der Kohlen; er mischte Kohle und reinen Rohrzucker mit der doppelten Menge des Oxyds und verbrannte nach DENNSTEDT, indem er aber mit der Erhitzung des der O-Zuführung abgewendeten Schiffchenendes begann. Die Kohle fängt bald an zu glimmen, und die Verbrennung pflanzt sich der O-Zufuhr entsprechend ohne weiteres Erhitzen bis zum anderen Ende des Schiffchens fort, um dann umzukehren; man stellt hernach unter das Schiffchen einen Schlitzbrenner mit voller Flamme, deckt das Rohr vollständig zu u. überläßt die Verbrennung sich selbst, worauf sie nach etwa 25 Min. beendigt ist. Das Rohr mit Natronkalk erwärmt sich bei der kurzen Dauer der Verbrennung ziemlich stark; zu seiner Abkühlung leitet man längere Zeit einen mäßigen O-Strom durch. — Es stellte sich nun heraus, daß der Gehalt an C stets fühlbar niedriger ausfällt als nach der üblichen Methode, der H-Gehalt nach beiden Methoden genügend übereinstimmt. Die Kobaltoxydverbrennung läßt sich also dort anwenden, wo es nur auf die Best. des Verbrennungswassers ankommt. Das ist bei der Heizwertbest. der Fall behufs Ermittlung des korrigierten Heizwertes, wenn nämlich die Verdampfungswärme des Verbrennungswassers von dem in der Bombe ermittelten kalorimetrischen Heizwert abgezogen wird. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 98. 3/3. Berlin. Feuerungstechn. Abt. des Inst. f. Gärungsgewerbe.) BLOCH.

R. Nowicki, *Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Gasanalyse, insbesondere über die quantitative Bestimmung geringer Mengen von Kohlenoxyd.* Zum Nachweis und zur Best. von CO in der Grubenluft ist von den üblichen Methoden die geeignetste die Oxydation des CO zu CO_2 durch *Jodsäureanhydrid* nach vorheriger Reinigung der Luft mittels KOH, $CaCl_2$ und Natronkalk und Best. des CO_2 auf acidimetrischem [mit $Ba(OH)_2$] oder elektrometrischem (nach BODLÄNDER) Wege oder des bei der Rk. frei gewordenen Jods auf titrimetrischem (mit As_2O_3) oder kolorimetrischem (mit KJ-Stärkelsg. oder Bzl., bezw. Chlf.) Wege. Zur Feststellung der Temperatur, bei welcher CO, H_2S, C_2H_2 u. CH_4 durch J_2O_5 oxydiert werden, konstruierte Vf. die Oxydations- u. Zersetzungskurven. Bei H_2S tritt am leichtesten vollständige Oxydation und infolge der Reaktionswärme gleichzeitig Zers. des J_2O_5 ein; C_2H_2 wirkt von 85° ab auf J_2O_5 ein; die Oxydation des CO beginnt bei 45°,

die vollständige Rk. erfolgt bei 88°. J_2O_5 für sich erhitzt, beginnt sich bei 165° zu zers. und zerfällt bei 300° vollkommen. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **54**. 6—11. 6/1. Mähr.-Ostrau. Witkowitzer Gruben.) BLOCH.

A. Nieter, *Über den Nachweis von Typhusbacillen im Trinkwasser durch Fällung mit Eisenoxychlorid.* Vf. hat das von MÜLLER angegebene Verf. (S. 83) zum Nachweis von Typhuskeimen im W. durch Fällung mit Ferrioxychlorid nachgeprüft. Vor den bisher bekannten Fällungsverff. besitzt dasselbe grofse Vorzüge. Noch bei Einsaat einer $^1/_{50000}$ Öse von Typhusbacillen in W. liefsen sich dieselben wiederfinden. Das Verf. wird als einfach u. schnell ausführbar bezeichnet. Vf. empfiehlt aber trotzdem, auch die Anreicherungsmethoden (FICKER-HOFFMANN) und das biologische Verf. mittels spezifischen Serums in jedem Falle für den Typhusnachweis im W. heranzuziehen. (Hygien. Rdsch. **16**. 57—59. Halle. Hyg. Inst.) PROSK.

L. Brandt, *Über die Anwendung von Diphenylcarbohydrazid als Indikator bei der Eisentitration nach der Dichromatmethode.* Bei dem Versuch, Diphenylcarbohydrazid, das nach CAZENEUVE (Chem.-Ztg. **24**. 684; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 758; C. **1901**. II. 682) mit Chromsäure eine intensiv violette Färbung gibt, bei der Eisentitration mit Dichromat zu benutzen, ergab sich, dafs die Violettfärbung bald nach Beginn der Titration eintrat, allmählich stärker, dann schwächer wurde und schliefslich verschwand. Die Zerstörung des entstandenen Farbstoffes findet nach beendeter Oxydation des Ferrosalzes unter scharfem Farbenumschlag von Rotviolett in Grün statt, wenn eine ausreichende Menge HCl, sowie die bei der Methode von REINHARD gebräuchliche phosphorsäurehaltige $MnSO_4$-Lsg. zugegen ist; ohne letztere erfolgt die Zerstörung des Farbstoffes zu energisch u. schon vor völliger Oxydation des Fe. Die Zerstörung erfolgt nur sehr langsam durch Dichromat in HCl allein, sehr rasch bei Ggw. von $FeCl_3$. Bei geringeren Eisenmengen reicht das entstehende $FeCl_3$ zur energischen Oxydation nur dann aus, wenn der abschwächende Einflufs des $MnSO_4$ wegfällt. Eisenmengen unter 0,2 g sind daher ohne $MnSO_4$ zu titrieren; bei einem Fe-Gehalt unter 0,1 g mufs man noch $FeCl_3$ zusetzen. Für kleinere Mengen eignet sich die Methode nicht.

Umgekehrt kann das Diphenylcarbohydrazid bei der Best. der Chromsäure als Indikator dienen. Man versetzt die Cr-Lsg. mit überschüssiger Fe-Lsg., $MnSO_4$-Lsg., dem Indikator, nötigenfalls mit HCl und titriert nach hinreichender Verdünnung mit Dichromat. (Z. f. anal. Ch. **45**. 95—99.) BLOCH.

V. Castellana, *Über den Nachweis einiger Säuren.* Die zum Nachweis der *Borsäure* und Borate angegebenen Rkk. beruhen fast alle auf der bekannten charakteristischen Grünfärbung der Flamme. Sie verlieren aber meist an Zuverlässigkeit bei Ggw. von Kupfer oder von Halogenverbb. Vf. empfiehlt, diese Rk. in folgender Weise auszuführen, wobei ein Versagen derselben nicht zu befürchten ist: In ein Versuchsröhrchen bringt man das Gemisch der zu prüfenden Substanz mit überschüssigem *Kaliumäthylsulfat* und erhitzt mit der Flamme, bis die ersten Dämpfe aufsteigen, sich an der Flamme entzünden und die bekannte Grünfärbung zeigen. Diese bequem u. leicht ausführbare Rk. gestattet, noch Spuren von Boraten nachzuweisen. In derselben Weise kann man Bor in organ. Verbb. und in Nahrungsmitteln, z. B. *Milch*, nachweisen. Zu diesem Zweck calciniert man den Verdampfungsrückstand von 5—10 ccm vorher gut durchgerührter Milch — die Borsäure könnte sich möglicherweise als Kalkborat abgesetzt haben — mit KNO_3 und führt dann die Rk. mit der betreffenden Asche aus. Diese Rk. übertrifft an Einfachheit der Ausführung die von BRAND (Z. f. ges. Brauw. **15**. 426) angegebene Methode u. gestattet noch den Nachweis von $^1/_2$ mg Borsäure. — Kaliumäthylsulfat kann, immer

auf trocknem Wege, auch zum Nachweis einiger organ. SS. wie *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Buttersäure*, *Valeriansäure*, *Pelargonsäure*, *Oxalsäure*, *Benzoesäure*, *Salicylsäure*, *Zimtsäure* u. auch zum Nachweis von *β-Naphtol* dienen. Beim vorsichtigen Erhitzen dieser SS. oder besser ihrer Salze tritt der charakteristische Geruch ihrer Ester auf. Bei Anwendung von Kaliummethylsulfat kann man in analoger Weise auch *Anthranilsäure* erkennen. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 106—8. 28/2. 1906. [12/6. 1905.] Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Werner Daitz, *Zur Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe*. Vf. fand bei der Nachprüfung des Verf. von BOETTICHER (Z. f. anal. Ch. **43**. 99; C. **1904**. I. 1032), dafs bei der Trennung des Ni, Co, Mn und Fe von Al, Zn und Cr mittels überschüssiger NaOH und etwas Bromwasser ziemlich viel Ni u. etwas Co ins Filtrat geht; ferner bleibt bei der Verarbeitung des Co, Ni, Fe und Mn als Hydroxyde enthaltenden Nd. durch Lösen in wenig konz. HCl, möglichst weites Eindampfen, Zusatz von überschüssigem NH_3, Erhitzen zum Sieden nach kräftigem Durchschütteln und Zusatz von 2—3 ccm H_2O_2 und Filtrieren viel Ni u. etwas Co im Rückstand, während umgekehrt ziemlich viel Mn und Fe ins Filtrat geht, das nur Ni und Co als komplexe Salze enthalten soll.

Die übliche Salzsäuretrennung läfst sich in Bezug auf Ni und Co etwas verbessern, wenn man von vornherein mit nicht zuviel überschüssiger Normalsäure arbeitet und diese höchstens 3—4 Min. einwirken läfst. Durch Normalsäure geht mehr Ni als Co, durch Halbnormalsäure mehr Co als Ni in Lsg. (Z. f. anal. Ch. **45**. 92—95. Cöthen. Chem. Lab. d. Städt. Polytechn.) BLOCH.

O. Brunck, *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums*. Das als Oxalat ausgefällte Ca wurde bisher gewöhnlich als *Oxyd* oder *Carbonat*, seltener als *Sulfat* gewogen. Am genauesten ist die Sulfatmethode; man führt das Oxalat in das Oxyd über, wägt, verwandelt es durch Zugabe von 1—2 ccm W. in Hydroxyd, fügt verd. H_2SO_4 in möglichst geringem Überschufs zu, raucht die H_2SO_4 ab und erhitzt kurze Zeit bis zur schwachen Rotglut. Die Calcinierung des Oxalats erfolgt mittels eines Bunsenbrenners am besten, wenn man auf das den Tiegel tragende Drahtdreieck eine von CL. WINKLER angegebene, von der Tonwarenfabrik Muldenhütte bei Freiburg i. S. hergestellte kleine *Tonesse* setzt. — Bei der Best. als CaO liegt die Hauptschwierigkeit in der Überführung des Carbonats in Oxyd, die auch bei sehr starkem Glühen nur langsam erfolgt. Der Grund liegt darin, dafs beim Arbeiten mit bedecktem Tiegel die CO_2 nur langsam herausdiffundiert, so dafs die Menge des unzers. Carbonats dem Teildruck der CO_2 des im Tiegel befindlichen Gasgemisches entspricht. Beim Glühen im unbedeckten Tiegel ist infolge des CO_2-Gehaltes der Flammengase überhaupt keine völlige Überführung in CaO möglich. Beim Arbeiten in einem mit durchlochtem Porzellandeckel bedeckten Pt-Tiegel unter Einleiten von Luft erzielt man in viel kürzerer Zeit Gewichtskonstanz. — Die Carbonatmethode ist von diesen Mängeln frei, hat jedoch als Fehlerquelle die Möglichkeit der B. von CaO infolge zu starken Erhitzens.

Als sehr geeignete Wägungsform für das Ca schlägt Vf. das *Calciumfluorid* vor. Bei der Überführung des Oxalats in das Fluorid mit HF verfährt man genau wie bei der Best. als $CaSO_4$ und glüht nach dem Verdampfen der Fl. 5 Min. mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit der Sulfat- und Carbonatmethode. Für Unterrichtszwecke empfiehlt es sich, das Ca erst als Carbonat zu wägen und dieses zur Kontrolle in das Sulfat oder Fluorid überzuführen. (Z. f. anal. Ch. **45**. 77—87. [Juli 1905.] Freiberg i. S. Chem. Lab. d. Bergakad.) BLOCH.

Armand Gautier und **Clausmann**, *Über einige Schwierigkeiten, welche sich bei der Bestimmung des Kohlenoxyds in Gasgemischen ergeben.* (Vergl. S. 317). Vff. führen den Nachweis, dafs man in einem Gemisch von N oder Luft und CO, oder in einem solchen von N, brennbaren Gasen und CO weder durch die Explosion in Ggw. von O, noch durch Waschen mit Kupferchlorür die Gesamtmenge des CO wiederfindet. Es gelingt jedoch stets, das nach dem Waschen mit Cu_2Cl_2 oder nach der Explosion übrigbleibende CO, event. nach einer Verdünnung mit Luft, durch Überleiten des Gases über 70° h. J_2O_5 bis auf die letzte Spur zu bestimmen. — Im Anschlufs hieran weisen Vff. darauf hin, dafs die geringe Menge CO_2, welche man nach dem Waschen des Gases mit Kalilauge, Brom und Kupferchlorür bei der Explosion finden kann, leicht fälschlicherweise einen Gehalt des ursprünglichen Gasgemisches an gesättigten KW-stoffen, wie Methan oder Äthan, vortäuscht. In Wirklichkeit rührt diese CO_2 von dem Rückstand an CO her, der durch Kupferchlorür nicht völlig entfernt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 485 bis 491. [26/2.*].) DÜSTERBEHN.

Jerome Alexander, *Die Bewertung und der Gebrauch von Leim und Gelatine.* Vf. beschreibt einige Arten der Leimprüfung, die sich auf die Viskosität, den Geruch, den Fettgehalt, das Schäumen, Aussehen, die Gallertestärke, F., bindende Kraft und Haltbarkeit stützen, bestimmt einige Muster zum Gebrauch bei diesen Prüfungen und gibt an, welche Verwendung der Leim findet. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 158—61. 28/2. 1906. [24/11.* 1905.] New-York.) LEIMBACH.

W. Kelhofer, *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mittels Fehlingscher Lösung.* Bei der Best. des Zuckers mittels FEHLINGscher Lsg. wägt man das mit W., A. und Ä. ausgewaschene Cu_2O nach $^1/_4$-stdg. Trocknen. Vf. teilt eine Tabelle mit, worin neben den Cu_2O-Mengen die entsprechenden Cu-Mengen u. die zugehörigen Zuckergehalte aufgeführt sind. (Z. f. anal. Ch. **45**. 88—91. Wädenswil. Chem. Abt. d. schweiz. Versuchsanst. für Obst-, Wein- u. Gartenbau.) BLOCH.

B. Wagner, *Die Pavy-Sahlische Zuckertitrationsmethode und ihre praktische Anwendung.* Das Verf. besteht in der Titration der Fl. mit ammoniakal. Kupferlsg. nach SAHLI (Deut. med. Wochenschr. **31**. Nr. 36). Er verwendet eine $CuSO_4$-Lsg. mit 8,316 krist. $CuSO_4$ pro 1 und eine zweite Lsg. mit 40,8 g reinem KOH, 40,8 g Seignettesalz und 600 ccm NH_3 (D. 0,88), auf 1 l verd. Von diesen beiden Lsgg. werden vor der Titration je 5 ccm gemischt und zur Mischung 30 ccm dest. W. hinzugefügt. (Die $CuSO_4$-Lsg. läfst sich auch durch 10-fache Verdünnung der gewöhnlichen FEHLINGschen Cu-Lsg. bereiten.) Obige Mischung entspricht 0,005 Glucose. Der zu titrierende Harn mufs bei hohem Zuckergehalt etwa 50-fach, bei geringerem Zuckergehalt 20- oder 30-fach verd. werden.

Vf. hält die PAVY-SAHLIsche Titriermethode als eine schätzenswerte Bereicherung unserer klinischen Diagnostik und Untersuchungstechnik, besonders weil das Verf. eine exakt wissenschaftliche Methode zur Anwendung bringt, was bei allen empirisch graduierten Apparaten zur quant. Zuckerbest. nicht der Fall ist. Die Titriermethode besitzt zwar mancherlei Fehlerquellen, die denen der erwähnten Gärungssaccharometer etwa gleichzustellen sind. Deshalb dürfen diese quant. Verff. als praktisch gleichwertig angesehen werden, wobei aber bezüglich der Einfachheit in der Technik die Gärungssaccharometer der Titriermethode gegenüber den Vorzug verdienen. (Z. f. ärztl. Fortbild. **3**. 79—83. 1/2. Rostock. Univ.-Poliklin.) PROSK.

Otto Mayer, *Zur Milchfrage.* Anknüpfend an den Artikel von DROSTE (S. 876) weist Vf. darauf hin, dafs einige Autoren weder zwischen Keimzahl

und Schmutzgehalt, noch zwischen Keimzahl und Säurezahl Parallelismus gefunden haben, von anderer Seite aber gegenteilige Äußerungen vorliegen. Der Schmutzgehalt braucht nicht unter allen Umständen mit den beiden anderen Werten zu harmonieren, nämlich dann nicht, wenn er beispielsweise mehr anorganischer Natur ist, im wesentlichen also aus Sand besteht. Gerade solche abweichende, sich scheinbar widersprechende Schwankungen der hier in Frage kommenden Faktoren könnten aber einen wertvollen Indikator für die hygienische Beurteilung der Milch abgeben. Der Wert einer Kontrolle der Produktionsstätte ist schon aus diesem Grunde über jeden Zweifel erhaben. (Apoth.-Ztg. **21.** 162. 28/2.) Woy.

Adalbert Segin, *Über den Einfluß des Zusatzes von Essigsäure oder Alkohol zur Milch bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Trockensubstanz.* Vf. bedient sich zur Best. der Trockensubstanz von Milch folgenden Verf.: Man tariert einen ca. 3—4 cm im Durchmesser haltenden Porzellantiegeldeckel, dessen Griff abgeschlagen und mit der Feile geebnet ist, läßt aus einer kleinen, entsprechend geeichten Pipette ca. 2,5 ccm der gut durchgeschüttelten Milch zufließen, ermittelt dann möglichst schnell das genaue Gewicht derselben, bringt den Deckel, nachdem die Milch auf dem Wasserbade eingedampft ist, in den Wassertrockenschrank und läßt ihn daselbst ca. 3—4 Stunden, nach welcher Zeit die erste Wägung erfolgen kann. Zur Kontrolle wird nach $^1/_2$—1-stdg. Trocknen nochmals gewogen. In fast allen Fällen ist nach diesem Zeitpunkt Gewichtskonstanz erreicht. Geringe Mengen Essigsäure bewirken eine zwar noch innerhalb der Analysenlatitüde liegende Erhöhung der Trockensubstanz, verzögern aber die Erreichung der Gewichtskonstanz, die auf jeden Fall erhalten werden muß, unter Umständen um Stunden hinaus. Größere Mengen Essigsäure wirken noch störender. Ein geringer Alkoholzusatz, der keine Koagulation bewirkt, verhindert die Hautbildung nur unvollkommen, größere Mengen verursachen eine unzulässige Erhöhung der Trockensubstanz. Ferner kann infolge der Eigenschaft des A., leicht überzuklettern, Substanzverlust eintreten. Am besten und sichersten verfährt man deshalb, die Milch ohne irgend welchen Zusatz nach der oben ausgeführten Methode auf Porzellantiegeldeckel im Dampftrockenschrank bei 100° einzutrocknen und den kleinen Übelstand der Hautbildung mit in Kauf zu nehmen. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2.** 115—19. März. Chemnitz. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) Woy.

C. Beger, *Gerbers Salmethode.* Von Gerber ist ein neues Verf. der Fettbest. in Milch ausgearbeitet und als Salmethode angezeigt worden. Die Zus. der Salzmischung wird zunächst noch geheim gehalten. Vf. hat die Salmethode im Auftrage von Gerber geprüft und spricht sich sehr günstig über sie aus. Die Übereinstimmung mit der Acidbutyrometrie ist befriedigend. Im Mittel der Verss. lag die Fehlergrenze der beiden Methoden bei 0,044%. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2.** 120—22. März. Hohenheim. Kgl. Württ. Landw. Vers.-Stat.) Woy.

Josef Schneider und **Jaroslav Just**, *Ultramikroskopie der Oleosole.* Bei den bisherigen ultramikroskopischen Arbeiten mit fein verteiltem Gold wurden wss. Verteilungen angewandt. Vorteilhafter erwies es sich, Gold und andere Edelmetalle in einer viskosen Fl. (fette oder äth. Öle) zu fällen und dann ultramikroskopisch zu untersuchen. Diese Überführung der Öle durch Rk. mit Edelmetallverbb. in Oleosole der betreffenden Metalle kann nun dazu dienen, um *Öle* mit dem Ultramikroskop auf ihre Reinheit zu prüfen. Daß die fetten Öle Goldchlorid und Edelmetallsalze reduzieren, ist bekannt, aber man hat diese Rk. bisher nicht weiter verwertet, weil sie zu sehr von den äußeren Bedingungen abhängt. Bei dem ultramikroskopischen Studium von *Leinöl, Leinölfirnis, Hanföl, Nußöl, Mohnöl, japa-*

mischem Holzöl, Olivenöl, Erdnußöl, Baumwollsamenöl, Sesamöl, Rapsöl, Ricinusöl, Pferdeöl, Elaindestillat, Elainsaponifikat, Lebertran, Dreikronentran, Walratöl, gelbem Mineralöl, Paraffinöl — die letzteren beiden Öle veränderten sich fast gar nicht — erwies sich als praktisch das Zählen der spärlich vorkommenden Punkte und Gruppen im ganzen Kegel, das Zählen der mit Kreisen umgebenen Punkte nach dem Heben des Tubus um 20 μ und die gesonderte Unters. der ohne Kreise vorkommenden Punkte, der mit Kreisen umgebenen Punkte und der Gruppen, und zwar sowohl ohne den Analysator, als auch mit demselben. Bei den ausgeführten Unterss. der Handelsöle waren die verschiedenen Formen, unter welchen sich im Ultramikroskop das aus dem Öle ausgeschiedene Fett zeigt, der Betrachtung der Metallteilchen sehr hinderlich, und es zeigte sich für die weiteren Arbeiten die Verwendung von Ultramikroskopen mit Heizvorrichtung notwendig, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. Das Ergebnis der Rk. wird durch viele Umstände beeinflußt, hauptsächlich durch das Lösungsmittel, die Temperatur, die Zeit u. die Ölmenge. Ein Einfluß von Licht wurde nur beim *Silber* beobachtet, und zwar ein ganz spezifischer. Die besten Resultate werden beim ultramikroskopischen Prüfen der Öle nach der Rk. mit *Goldchlorid* gefunden. Es tritt entweder eine Rotfärbung durch amikroskopische Teilchen ein oder eine Blaufärbung durch submikro- und mikroskopische Teilchen, welche sich zu einem blauschwarzen Nd. sammeln, oder eine Gelbfärbung durch submikro- und mikroskopische Teilchen, welche sich zu einem Goldschimmer und einem goldglänzenden Salze sammeln. Aus Silberlsgg. werden entweder amikroskopische Teilchen gefällt, welche ein Blaufärben des Kegels verursachen, oder submikro- und mikroskopische Teilchen. Außer der Silberreduktion gibt auch die Rk. mit dem in manchen Ölen enthaltenen Schwefel Kegelfärbungen durch amikroskopische Teilchen. Bei den Rkk. mit dem *Rutheniumchlorid* kommt entweder eine gelbe oder auch eine rote Kegelfärbung durch amikroskopische Teilchen vor, oder es scheiden sich submikro- und mikroskopische Teilchen aus. Die mit *Osmiumsäure* und mit *Platinchlorid* ausgeführten Verss. ergaben keine praktisch brauchbaren Resultate. Bei den angegebenen Rkk. spielt eine Hauptrolle der Grad der Emulsion des betreffenden Öles mit dem Reaktiv. (Z. f. wiss. Mikrosk. **22**. 481—530. 28/2. 1906. [5/12. 1905.] Prag.)

ROTH-Breslau.

Lionel Guy Radcliffe, *Eine Neubestimmung der Konstanten von Carnaubawachs.* F. in der Kapillare 84°, SZ. 2,9, VZ. 88,3, EZ. 85,4, Jodzahl 13,17. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 158. 28/2. [5/1.*] Manchester.)

LEIMBACH.

Edwin Ackermann und **Fritz Toggenburg**, *Beiträge zur refraktometrischen Bieranalyse.* Vff. zeigen an Analysen von 22 Bierproben, daß die refraktometrische Methode auch für die mit der Handhabung des Eintauchrefraktometers bisher nicht vertrauten Chemiker sofort gute Resultate ergibt. Abweichungen zeigen sich in erwähnenswerter Höhe nur bei dunklen Bieren, da es bei diesen schwierig ist, eine gänzlich farblose Grenzlinie an der Skala des Refraktometers zu erhalten. Bei derartigen Bieren verbessert man die Genauigkeit, indem man die Refraktometerzahl des zu untersuchenden Bieres zunächst nur annähernd bestimmt u. sich dann eine farblose Zuckerlsg. möglichst derselben Refraktionszahl herstellt, ohne daß aber dabei auf eine besondere Genauigkeit Rücksicht genommen zu werden braucht. Alsdann stellt man das Refraktometer auf diese Vergleichsfl. genau achromatisch ein und nimmt jetzt nochmals die refraktometrische Messung des Bieres vor. Zum genauen Ablesen ist es unbedingt notwendig, daß man das Prisma des Eintauchrefraktometers 5 Minuten vor Vornahme der ersten Ablesung während dieser Zeit in das Wasserbad von genau $17^1/_2{}^\circ$ eintaucht.

Bei Anwendung des ZEISSschen Eintauchrefraktometers schlagen Vff. zur Er-

leichterung der Berechnungen vor, die erhaltenen Refraktometerzahlen von Bier- und Alkoholdestillat nicht als Brechungsexponenten auszudrücken, sondern direkt voneinander abzuziehen. Um aus der erhaltenen Differenz den Extraktgehalt zu berechnen, braucht man dieselbe nur mit 0,25705 zu multiplizieren. Es wird eine Tabelle gegeben, an der für die am häufigsten vorkommenden Zahlen die Resultate direkt abzulesen sind.

Der Einwand von MATTHES (S. 785), die refraktometrisch ermittelten Zahlen dürften bei gerichtlichen Fällen nicht Grundlage einer Beurteilung sein u. lieferten bei irgendwie veränderten Bieren unbedingt falsche Werte, trifft in gleicher Weise auch zu, wenn das Extrakt aus der D. des entgeisteten Bieres der WINDISCHschen Tabelle entnommen wird. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 145—47. 2/3. Genf. Kantonales Lab.) WOY.

Technische Chemie.

R. Nowicki, *Über Sauerstoffflaschenexplosionen.* Die Oxydation von Dichtungsfett durch den komprimierten O, die möglicherweise die Ursache von Explosionen sein könnte, wird durch Ggw. von Rost katalytisch beschleunigt, durch Glycerin verlangsamt; die Wrkg. des letzteren wird jedoch durch Cu in das Gegenteil verwandelt. Vermutlich besteht die Ursache der Explosionen im Zusammentreffen folgender Umstände: Bei Anwendung fetthaltiger Dichtungsmaterialien bildet sich an der unteren Fläche eine ziemlich starke Schicht von Fett und Rost, die bei ruckweisem Öffnen des Ventils in den Ventilkanal getrieben wird und sich entweder durch die durch plötzliche Kompression der Luft im Ansatzrohr zwischen Flasche und Manometer erzeugte hohe Temperatur (berechnet 908° bei 80 Atm.) oder durch den Aufschlag auf die Dichtungsplatte im Ventilkegel entzündet. Zur Verhinderung von Explosionen empfehlen sich folgende Vorsichtsmaſsregeln: Vermeidung von fetthaltigem Dichtungsmittel und Verwendung von Glycerin u. Asbest zur Dichtung; Wahl einer Ventilkonstruktion, die toten Gang der Ventilspindel, bezw. Steckenbleiben des Ventilkegels ausschlieſst; Vermeidung scharfer Kanten u. plötzlicher Übergänge der Wandstärken; Benutzung von möglichst trockenem O. Es empfiehlt sich, dem zu füllenden Sauerstoffcylinder einen mit Asbest-Chlorcalcium-Asbest beschickten Reiniger vorzuschalten. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **54**. 31 bis 34. 20/1. Mähr.-Ostrau. Witkowitzer Gruben.) BLOCH.

J. K. H. Inglis, *Der Verlust von Salpeter im Kammerprozeſs.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 643; C. **1904**. II. 483) hat Vf. die Rauchgase der Schwefelsäurefabrikation untersucht, indem er sie auf die Temperatur der fl. Luft abkühlte und fraktioniert destillierte. Ein Gemisch von N_2 mit 6,5% O_2 verflüssigte sich nicht, NO ist bei —189° eine weiſse, feste Substanz, die einen Dampfdruck von ca. 0,75 mm hat und sich ebenso wie die beiden ersten Gase von den übrigen Teilen des Rauchgases mittels der Hg-Luftpumpe leicht abtrennen lieſs. Es blieben zurück und wurden weiter fraktioniert: CO_2 aus der Atmosphäre, N_2O, N_2O_3 u. N_2O_5, SO_2, SO_3 u. H_2SO_4. Die Ergebnisse der Unters., die sich in erster Linie auf die Stickstoffverbb. bezieht, lassen sich dahin zusammenfassen: 1. Nur geringe Mengen N_2O_3 und N_2O_5 werden in den Schwefelsäurekammern zu N_2O reduziert. 2. Ungefähr 50% des Gesamtverlustes an Salpeter rührt von der unvollständigen Absorption des N_2O_3 und N_2O_5 im GAY-LUSSACschen Turm her. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 149—55. 28/2. [5/2.*] London.) LEIMBACH.

Franz Wenzel, *Über neue Verfahren zur technischen Gewinnung der Salpetersäure.* Leicht verständlicher Vortrag (vor dem Verein österr. Chemiker) mit Be-

handlung der theoretischen, praktisch-technischen u. chemischen Seite des Problems. — Bei Innsbruck wird eine Versuchsanlage der Salpetersäureindustriegesellschaft errichtet, wo nach PAULING der elektrische Flammenbogen von einer hohlen Spitze auf eine gelochte Platte übergeht, während gleichzeitig ein Luftstrom durch die Spitze eingeblasen u. durch die Platte abgesaugt wird. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 34—35. 1/2. 1906. [16/12.* 1905.] Wien.) BLOCH.

H. Claassen, *Die Rückführung der Diffusionsabwässer in die Diffusion und die Wiedergewinnung des in ihnen enthaltenen Zuckers und der sonstigen Trockensubstanz.* Nach den vom Vf. durchgeführten vergleichenden Verss. bietet die Rückführung der *Abwässer* der Diffusion, abgesehen von ihrer Beseitigung, mancherlei Vorteile, wie beliebige Regelung des Verhältnisses zwischen den im Diffusionssaft und den in den Preßlingen (oder den Trockenschnitzeln) zu gewinnenden *Zucker*mengen, leichte Beseitigung von Störungen im Diffusionsbetrieb infolge schlechter Rüben oder Unachtsamkeit der Arbeiter etc., doch nur dann, wenn sämtliche Abwässer (Ablauf- und Preßwasser) zurückgenommen werden. Schädliche Veränderungen in den Säften und Abwässern können bei geeigneten Einrichtungen für die Rückführung und bei Einhaltung der vorgeschriebenen Temperaturen nicht eintreten. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 260—78. März.) MACH.

B. Ryznar, *Versuch eines Vorschlages zu einem Raffinationsverfahren für die indischen, einheimischen Zucker unter Benutzung der Saturation.* Ein vom Vf. durchgeführter Laboratoriumsvers. mit indischem Rohzucker, sogenannter „jaggery", die durch einfaches Verkochen der *Zuckerrohrsäfte* über direktem Feuer bei geringem CaO-Zusatz gewonnen wird, hat nach der ausführlich wiedergegebenen Unters. der gewonnenen Prodd. zu dem Resultat geführt, daſs durch zwei CO_2- und eine SO_2-Saturation im ganzen 27,86% der gesamten Nichtzuckerstoffe und 74,74% der gesamten Farbstoffe entfernt wurden. Auf Grund seiner Unterss. schlägt Vf., indem er sich weitere Verss. im Groſsen vorbehält, ein Raffinationsverf. vor, dessen Einzelheiten hier nicht wiedergegeben werden können. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 233—58. Februar.) MACH.

A. Trillat, *Über die Anwesenheit von Formaldehyd in den karamelisierten Substanzen.* Formaldehyd findet sich nicht nur in den gasförmigen Prodd. bei der unvollkommenen Verbrennung vieler Substanzen, namentlich bei der des Zuckers (vgl. S. 917. 951. 978), sondern ist auch in dem Rückstand, d. h. in dem Karamel, eingeschlossen. Die Menge des Formaldehyds nimmt mit dem Grade der Karamelisation zu; so wurden bei der Karamelisierungstemperatur von 125° nur Spuren, bei 150° 0,09 g, bei 150—180° 0,135 g, bei 180—200° 0,27 g Formaldehyd auf 100 g Rückstand gefunden, während der entwichene Formaldehyd bei den erwähnten Temperaturen bezw. Spuren, 0,3 g, 1,1 g, 2,2 g auf 100 g Karamel betrug. Das Karamel des Handels enthält oft freien Formaldehyd in sehr wechselnden Mengen. So enthielten drei von den untersuchten fünf Proben 30 mg, 45 mg u. 325 mg auf 100 g Karamel. — Karamel besitzt antiseptische Eigenschaften. Bact. coli comm. wurde in 10%iger Karamellsg. nach 24 Stdn. getötet. Die Milchsäuregärung wird durch Zusatz von Karamel (von 2% an) verlangsamt. Der karamelisierte Zucker verliert einen Teil seiner Gärungsfähigkeit. — Die in der Nahrung mit dem Karamel eingeführten Formaldehydmengen sind ungemein gering u. wohl in der Mehrzahl der Fälle zu vernachlässigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 454—56. [19/2.*].) RONA.

H. Vogel, *Der Eisen- oder Tintengeschmack im Bier.* Vf. hat die Beobachtung

gemacht, dafs in den letzten 10 Jahren der Eisen- oder Tintengeschmack sich am Bier öfters bemerkbar macht als früher. Dieser Fehler zeigt sich auch dem Auge, indem der Schaum im Bierglase eine mehr oder weniger gelbliche Nuance zeigt und sich gleichzeitig leicht vom Rande in ziemlich eckigen Formen wegzieht, ohne doch dabei zu verschwinden. Im Gegenteil schwimmt in der Mitte des Glases alsdann meist ein Schaumkrapfen. Nach Vfs. Erfahrungen ist ein eisenhaltiges W., auch die Benutzung eiserner Pfannen und Bottiche im Sudhaus nicht Schuld an diesem Geschmacksfehler, weil alle hierdurch ins Bier gelangenden Eisenmengen mit dem Eiweifs vollständig ausgeschieden werden. Deshalb ist auch die Anwendung eines Kühlschifflackes unnötig, gibt sogar oft, wenn dieser Lack mit Terpentin oder schlecht gereinigtem Pech versetzt ist, selbst zu starken Geschmacksfehlern Anlafs. Dagegen mufs durchaus vermieden werden, dafs die gärende Würze oder das fertige Bier mit Eisen in Berührung kommt. Eine doppelte Gefahr bilden die verzinnten Schwimmer, da sie bei mangelhafter Verzinnung Eisen abgeben, dann aber das Zinn selbst starke Trübungen veranlafst. Bei der Reinigung der Schwimmer von der Kräusenkruste mit Hilfe von Soda ist die Möglichkeit der Zinnlsg. gegeben, weshalb eine rein mechanische Reinigung mit der Bürste vorzuziehen ist. Eine weitere Quelle schlechten Geschmackes ist das Stehenlassen der Filter mit Bier über Nacht nach beendeten Abfüllen, das zugleich zu Infektionen führen kann. Die Hauptschuld mifst Vf. aber den eisernen Spundbüchsen und Schrauben bei, die deshalb sorgfältig mit Lack überzogen werden sollten. Auch die zum Sammeln der Gelägerreste aus dem Lagerkeller noch hin und wieder benutzten eisernen Druckfässer bilden eine Gefahr, denen deshalb ein kräftig gebautes Eichenfafs vorzuziehen ist. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 137—41. 2/3. Weihenstephan.) WOY.

G. Bode, *Untersuchung von Brauereigummischläuchen.* Faktis(Ölgummi)-freie Schläuche beeinflussen den Geschmack des Bieres nicht, faktishaltige erteilen ihm jedoch je nach dem Faktisgehalt einen mehr oder minder starken, unangenehmen Gummigeschmack. Bei der Vulkanisation werden, wenn überhaupt, nur geringe Mengen von Faktis gebunden, die Hauptmenge bleibt dem Gummi mechanisch beigemengt und teilt sich dem Biere mit. Es dürfen daher im Betrieb nur faktisfreie Schläuche und Flaschenscheiben verwendet werden. — Vf. gibt auch einige Ratschläge bezüglich der Desinfektion der Gummischläuche. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 93—95. 3/3. Berlin. Analyt. Lab. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.) BLOCH.

Ed. Jalowetz, *Die Beziehungen des Stickstoffgehaltes des Gerstenkornes zur Beschaffenheit des Mehlkörpers.* Das Mehligwerden des Endosperms durch die Weiche, die sogen. „künstliche Reifung", wird nach BROWN und MORRIS durch ein spezifisches Enzym, die Cytase, hervorgerufen. Vf. suchte in der Absicht, den Vorgang der künstlichen Reifung einfacher und die Resultate sicherer zu gestalten, den physiologischen Vorgang durch physikalische Hilfsmittel zu ersetzen. Hierzu diente ihm 30 Minuten langes Eintauchen der mit Formalin überschichteten Gerstenkörner in ein sd. Wasserbad, Waschen mit Brunnenw., Trocknen zwischen Fliefspapier u. Beobachten der Schnittfläche. Dabei findet zuerst durch die Einw. des Formaldehyds auf die äufseren eiweifsreichen Schichten des Gerstenkorns eine Verb. des Eiweifses mit Formaldehyd statt, u. dann werden die äufseren Schichten des Endosperms verkleistert und dextriniert, welche die Schnitte charakteristisch erscheinen und Unterschiede in der Beschaffenheit der Körner erkennen lassen. Namentlich bestätigte sich die früher festgestellte Beobachtung, dafs die Körner im oberen Teil der Gerstenähre eine abweichende physikalische Beschaffenheit von den unteren Körnern besitzen. Mit steigendem N-Gehalt nahm der Prozentgehalt an glasigen

Körnern zu; das Aussehen des Mehlkörpers bis zu etwa 1,6% N (entsprechen 10—11% Proteïngehalt) befriedigte völlig. Bei den mit Formalin behandelten Gersten wurde 1,16% N in den „mehligen Körnern" gefunden, 1,59% in „halbglasigen" u. 1,70% in „glasigen" Körnern. — Die Methode läfst sich auch auf Weizen anwenden. (Allg. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. **1906**. Januarheft, S. 4—8. Wien. Österr. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauind. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Max Bottler, *Über neuere Lösungsmittel für Harze.* (Vgl. S. 361.) Verss. mit weifsem und rotem Angola-, weifsem und gelbem Benguela-, Kongo-, Sierra Leone-, Kamerun-, Sansibar-, Brasil-, westindischem Harz, Kaurie-, Manilakopal, Dammarharz, Borneodammar, Mastix, Sandarak, gelbem und rotem Xanthorrhöaharz, sowie Schellack ergaben, dafs auch in den neueren Lösungsmitteln, wie Dichlorhydrin, Methyläthylketon, Terpineol, CCl_4 und wss. Chloralhydratlsgg., die weicheren, meist an Lufteinschlüssen reicheren Harze im ganzen leichter l. sind als die härteren. Die erhaltenen Lsgg. von Harzen sind natürlich noch keine Firnisse, doch liefsen sich in manchen Fällen aus den Harzlsgg. in Methyläthylketon, Terpineol und CCl_4 nach Beimengung von 96%ig. A., Terpentinöl, Bzn. etc. Lacke gewinnen. Besonders dürfte sich CCl_4 zur Darst. von Firnissen auf k. W. eignen. Entgegen ANDÉS (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12**. 157; C. **1905**. II. 364) sind Mastix und Schellack (Knopflack) in CCl_4 l.; Kaurie- und Manilakopal sind nach WIESNER (Rohstoffe des Pflanzenreiches **1900**. I. 286) völlig, nach Vf. nur zum Teil l. Angesichts der schlechten Gerüche, die beim Schmelzen von Kopalen auftreten, der damit verbundenen Feuersgefahr und der unvermeidlichen Gewichtsverluste wird man das Bestreben, Lacke aus Hartharzen auf kaltem Wege zu erzeugen, sehr begreiflich finden, doch kann man natürlich durch einfaches und beliebiges Verdünnen der Kopallsgg. in Terpineol mit A. oder Terpentinöl (vgl. z. B. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12**. 16) noch keine befriedigenden Resultate erzielen. (Chem.-Ztg. **30**. 215—17. 14/3. Würzburg.) ROTH-Breslau.

William Thomson, *Eisenbildung an Geweben im Webstuhl.* Wenn sich beim Stehen der Gewebe über Nacht in den Webstühlen Rost bildet, so hängt das mit der Ggw. von K- oder Na-Chlorat zusammen, das im Überschufs verwendet wurde, um die Ferrosalze in dem zum Leimen des Garnes gebrauchten Zn-Chlorid zu Ferrisalzen zu oxydieren u. so zu entfernen. Das Na- oder K-Chlorat ist zu etwa 0,1—0,4% im käufligen Zn-Chlorid vorhanden und veranlafst sehr rasch ein Rosten der stählernen Weberkämme. Vf. hat darum nach Oxydationsmitteln für Eisen gesucht, die nicht zurückbleiben und die Kämme ungünstig beeinflussen, und nennt Bleichpulver, das aufserdem den Vorteil hat, dafs der Kalk sich mit etwaiger H_2SO_4 verbindet und sie ausfällt, MnO_2 der Lsg. in berechneter Menge zugesetzt, K- oder Na-Manganat oder Permanganat in berechneter Menge, Chromsäure oder K-Bichromat. Empfehlenswert ist es auch, die Hauptmenge des Fe mittels Na-Chlorat zu oxydieren u. die Oxydation mit Chromsäure, K-Bichromat oder MnO_2 zu vollenden. Gut wirken aufserdem Natrium- und Wasserstoffsuperoxyd. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 157—58. 28/2. [5/1.*] Manchester.) LEIMBACH.

Masumi Chikashige, *Mit Kohlenstoff verbundenes Wassergas im Bunsenbrenner.* Vf. hat ein Gas untersucht, zu dessen Darst. schwere Petroleumöle mit Wasserdampf in einen mit erhitzter Kohle gefüllten Wassergasgenerator geblasen worden waren. Die mittlere Zus. des erst noch überhitzten und gereinigten Gases war 5,3 Vol.-% schwere KW-stoffe, 16,8% CH_4, 51,7% H_2, 15,4% CO, 0,6% CO_2, 0,5% O_2, 9,7% N_2. Die Eigenschaften des Gases bei seiner Verbrennung machen

es sehr geeignet zum Heizmittel im Laboratorium. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 155 bis 156. 28/2. [5/2.*] London.) LEIMBACH.

A. Ssaposhnikow, *Japanische Pulver und Sprengstoffe.* Das japanische rauchlose Pulver für Feldgeschütze besteht aus ca. 40°/₀ Kollodiumpyroxylin mit 11°/₀ N und 60°/₀ unl. Pyroxylin mit 13,4°/₀ N; das Pulver für Berggeschütze enthält etwas mehr Kollodiumpyroxylin. Das Gewehrpulver ist eine analoge Mischung. „Schimose" ist identisch mit gewöhnlichem Melinit. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen **1**. 69—70. 1/3. St. Petersburg.) BLOCH.

C. Haeussermann, *Zur Kenntnis der Xyloidine.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **95**. 132; Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2256.) Vermengt man 10 g Verbandwolle mit 2 kg HNO_3 (D. 1,473) bei 10—12°, läfst das entstehende honigartige Magma 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, filtriert über Schiefsbaumwolle und giefst in W., so erhält man ein Xyloidin in weifsen Flocken, nach dem Entsäuern und Trocknen als weifses, etwas grünstichiges Pulver, das sich bei 195° unter schwacher Verpuffung zers. und, an freier Luft entzündet, mäfsig rasch abbrennt. In Eg. verflüssigt es sich allmählich; in Aceton und Essigester quillt es auf, ohne in Lsg. zu gehen. Mit k. NaOH entsteht langsam Nitrit; mit sd. NaOH bräunt sich die Fl., und mit den Wasserdämpfen entweichen Spuren eines die LIEBENsche Jodoformrk. zeigenden Körpers. Das mit Lsgg. von NaSH oder NH_4SH entstehende Prod. löst sich feucht fast völlig in 10°/₀ig. NaOH, wird aus dieser Lsg. durch SS., Salze und A. gefällt und zeigt auch alle übrigen für die *Acidzellulose* (BUMCKE, WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2493; C. **99**. II. 752) charakteristischen Eigenschaften. Als Acidzellulose erwies sich auch das Denitrierungsprodukt eines N-reicheren Xyloidins, das durch Fällen einer klaren Lsg. von Schiefsbaumwolle in der 40-fachen Menge h. HNO_3 (D. 1,5) mit W. erhalten worden war. *Kollodium-* und *Schiefsbaumwolle* lösen sich auch bei gewöhnlicher Temperatur in HNO_3 (D. 1,473), aber nur sehr langsam u. nicht ohne unl. Rückstand. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen **1**. 39. 1/2. Stuttgart.) BLOCH.

K. K. Privilegiertes Pulverwerk Felixdorf, *Aluminium in Sprengstoffen.* Gegenüber BICHEL (S. 201) wird festgestellt, dafs bezüglich der Stofskraft 25 g Ammonal (72 Tle. NH_4NO_3, 25 Tle. Al, 3 Tle. Kohle) 47 g Gelatinedynamit mit 65°/₀ Nitroglycerin entsprechen, und dafs Ammonal als Granatenfüllung eine beträchtlich gröfsere Anzahl von Sprengstücken mit gröfserer Flugbahn und Durchschlagskraft ergibt als geschm. Pikrinsäure. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen **1**. 26—27. 15/1.) BLOCH.

Berthelot und **G. André**, *Untersuchungen über einige Metalle und Mineralien, gefunden bei den Ausgrabungen im Tell der Akropolis von Susa, Persien.* Die von den Vff. analysierten Gegenstände und Mineralien stammen von den von DE MORGAN unternommenen Ausgrabungen; sie gehören vor allem der elamitischen Periode an und sind zum Teil in den Ruinen des Tempels des Gottes Susinak gefunden worden. Bemerkenswert ist der Umstand, dafs in gewissen Gegenständen das Cu von Ni begleitet ist, während dieses Metall in den bis jetzt untersuchten ägyptischen und chaldäischen Altertümern fehlte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 473—80. [26/2.*].) DÜSTERBEHN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 8m. Nr. 167561 vom 11/11. 1900. [14/2. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zum Echtfärben von Wolle mit Disazofarbstoffen aus Di-o-aminophenolen und Metallsalzen.* Die Disazofarbstoffe aus dem *Di-o-aminophenol* zeigen eine noch gröfsere Fähigkeit der Lackbildung, als die Monoazofarbstoffe aus o-Aminophenol nach Pat. 78409 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 206 und C. **95**. I. 464) und eignen sich daher noch besser als diese zum Echtfärben von Wolle mittels Metallsalzen, indem man entweder die Disazofarbstoffe aus diazotiertem Di-o-aminophenol auf die Faser auffärbt und durch nachträgliche Behandlung mit Metallsalzen in echte Lacke überführt oder sie auf der mit Metallsalzen vorgebeizten Faser auffärbt oder schliefslich im Druckwege mit Hilfe von Metallsalzen fixiert. Es werden so zum ersten Male Lacke von Azofarbstoffen auf der Faser hergestellt, welche vollkommen wasser- und säurekochecht sind, also den sogen. Pottingprozefs, sowie das Überfärben im sauren Bade aushalten, ohne auf Weifs auszubluten, wie dies die Färbungen gemäfs Pat. 78409 tun. Besonders wertvoll sind in dieser Beziehung die neuen Disazofarbstoffe mit Naphtolen und deren Sulfosäuren. Je nach dem zur Lackbildung angewandten Metallsalz (Kaliumbichromat, Kupfersulfat, Fluorchrom, Alaun, Eisensulfat u. Nickelsulfat) erhält man verschiedene Färbungen. An Stelle des Di-o-aminophenols werden in der Patentschrift noch *Di-o-aminophenol-p-sulfosäure* und das *m,m-Diamino-p-kresol* genannt. Der Farbstoff aus Diorthoamino-p-phenolsulfosäure und 2 Mol. β-Naphtol ist bereits in Pat. 147880 (vgl. C. **1904**. I. 135) enthalten.

Kl. 8m. Nr. 168026 vom 28/10. 1902. [26/2. 1906].

Max Becke und **A. Beil**, Höchst a/M., *Verfahren, die Aufnahmefähigkeit von Wolle und wollähnlichen tierischen Haaren für Farbstoffe durch Behandeln mit starker Schwefelsäure zu verändern.* Nach Pat. 142115 wird Wolle durch Behandeln mit mäfsig starker Schwefelsäure (60—62° Bé.) aufnahmefähiger für basische Farbstoffe gemacht, während sie sich mit Säurefarbstoffen dann weit schwächer anfärbt. Die Einwrkg. dieser schwächeren Schwefelsäure ist aber nur eine mäfsige, und aufserdem werden beim Auswaschen der S. aus dem Arbeitsgut infolge stellenweisen Überhitzens Ungleichmäfsigkeiten in der Wrkg. und zum Teil auch nachteilige Veränderungen der Wollfaser herbeigeführt. Dies wird nun dadurch vermieden, dafs die Wolle — zweckmäfsig unter Kühlung — nacheinander der Einw. von Schwefelsäure fallender Konzentration, mit starker S., vorzugsweise solcher von 66° Bé. beginnend, und mit schwacher S., bezw. W. endigend, unterworfen wird. Dabei wird die Einwirkungsdauer der konz. SS. möglichst abgekürzt, was sicherer erreicht wird, wenn man mit der Wolle in die verschieden starken Säurebäder eingeht, als bei dem Arbeiten nach dem Verdrängungsprinzip.

Kl. 8m. Nr. 168395 vom 14/1. 1904. [15/2. 1906].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung einer haltbaren, für die Gärungsküpe unmittelbar verwendbaren Indigopaste.* Roher Naturindigo enthält bekanntlich bereits die zur Gärung erforderlichen Beimengungen, während künstlichem Indigo und den hochprozentigen Sorten des Naturindigos erst solche Stoffe, wie Mehl, Waid, Sirup, Stärke u. dgl. (vgl. Patent

147162; C. **1904**. I. 331) zugesetzt werden müssen, wonach indessen erst noch das Anteigen vor dem Vergären erforderlich. In diesem Zustande halten sich aber die Pasten nicht u. können auch durch Zusatz von Antiseptika nicht davor geschützt werden, da damit auch die Gärfähigkeit der Küpe verloren ginge. Ohne Beeinträchtigung der letzteren läfst sich nun eine genügende *Haltbarkeit der künstlichen Indigopaste* durch Zusatz von alkal. wirkenden Mitteln, wie Alkalien u. Erdalkalien, erreichen.

Kl. 12i. Nr. 168271 vom 27/7. 1901. [22/2. 1906].

Alfred Krause, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines hochprozentigen Magnesiumsuperoxyds.* Das durch Umsetzen von Natriumsuperoxyd mit Magnesiumsalzen erhaltene *Magnesiumsuperoxyd* enthält meist nur 15°/₀ wirksame Substanz, weil beim Filtrieren u. Auswaschen das W. zersetzend auf das aus einer Verb. von Magnesiumsuperoxyd mit Magnesiumhydrat bestehende Reaktionsprod. unter Entbindung von Sauerstoff einwirkt. Dies soll nun dadurch vermieden werden, dafs man das bei der genannten Umsetzung, vorteilhaft unter Vermeidung jedes Überschusses an Lösungs- oder Reaktionswasser, erhaltene Reaktionsprod. — nach event. Zusatz von A. zu dem Reaktionsgemisch — schnell filtriert und, ohne erst auszuwaschen, so schnell wie möglich trocknet und das Auswaschen erst dann mit dem scharf getrockneten, salzhaltigen Prod. vornimmt und dann bei 50—60° trocknet und pulverisiert. Es soll nach dem neuen Verf. gelingen, ein weifses, völlig geschmackloses Pulver von unbegrenzter Haltbarkeit und einem Gehalt von etwa 27°/₀ MgO_2 zu gewinnen. Wenn es sich um die Herst. eines nur 20—25°/₀ig. Präparats handelt, kann die Alkoholbehandlung auch unterbleiben.

Kl. 12i. Nr. 168272 vom 20/2. 1903. [22/2. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von Nitriten.* Die Verss., Salpetersäure durch katalytische Oxydation von Ammoniak mittels des Luftsauerstoffs zu gewinnen, scheitern daran, dafs es nicht gelingt, Salpetersäure allein zu erhalten, da alle möglichen Stickoxyde nebenbei entstehen. Dem gegenüber hat sich nun ergeben, dafs oberhalb einer bestimmten Temperaturgrenze. welche ungefähr bei 650° liegt, ein Gemisch von Ammoniak mit Sauerstoff, bezw. Luft durch Schwermetalloxyde, wie z. B. Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Gemenge derselben nicht in Salpetersäure übergeführt wird, sondern dafs dann fast ausschliefslich salpetrige Säure entsteht. Das Gasgemisch enthält zweckmäfsig einen grofsen Luftüberschufs. Man arbeitet z. B. mit Gasen, die 4—5 Vol.-°/₀ NH_3 enthalten. Leitet man also ein Gemisch von NH_3 und Luft z. B. über auf 700° erhitztes Eisenoxyd, so erhält man einen kontinuierlichen Strom von *Salpetrigsäuregas*, den man zweckmäfsig zur Entfernung des bei der Rk. entstehenden Wassers und etwa gebildeter, geringer Mengen von Nebenprodd. vor der Absorption durch einen Abscheider leitet. Absorbiert man diesen Gasstrom dann durch eine Lsg. von Natron oder Soda, so erhält man eine direkt gebrauchsfertige *Nitritlsg.* Entsprechend lassen sich andere Salze darstellen, wenn man die Salpetrigsäuregase über beliebige Oxyde oder Carbonate oder durch Lsgg. oder Suspensionen derselben streichen läfst.

Kl. 12o. Nr. 168273 vom 30/4. 1903. [15/3. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur elektrolytischen Reduktion organischer Substanzen in saurer Lösung.* Von der bekannten reduzierenden Wrkg. der *Titanoverbb.* wird in der Weise Gebrauch gemacht, dafs die zu reduzierenden organischen Verbb. in Ggw. von Titanverbb. der elektrolytischen Reduktion unterworfen werden. In vielen Fällen ist ein Diaphragma entbehrlich, auch

kann man meistens ohne Lösungsmittel für die organische Substanz arbeiten. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *o-Amino-p-kresol-o-sulfosäure* aus der entsprechenden Nitroverb., von *Benzidin* aus *Azobenzol* u. aus *Azooxybenzol*, von *Hydrochinon* aus *Chinon*, von *Aminodimethylanilin* aus *Nitrosodimethylanilin* und von *Tetramethyldiaminobenzhydrol* aus *Tetramethyldiaminobenzophenon*. Ferner ist das Verf. anwendbar auf die Reduktion komplizierter Azokörper, wie Aminoazobenzol, der Oxime und der Aldehyde. Die Reduktionen verlaufen sehr glatt und die Stromausbeute ist auch sehr günstig.

Kl. 12o. Nr. 168291 vom 28/10. 1904. [15/3. 1906].

Johann Walter, Genf, *Verfahren zur Darstellung organischer Substanzen aus kohlenstoff- oder wasserstoffreicheren Ausgangsmaterialien durch teilweise Verbrennung.* Das Verf. zur Darst. organischer Substanzen aus kohlenstoff- oder wasserstoffreicheren Ausgangsmaterialien durch teilweise Verbrennung ist dadurch gekennzeichnet, dafs man das mit oder ohne Kontaktsubstanz zu erhitzende Gemisch von Ausgangsmaterial und Luft oder Sauerstoff mit Wasserdampf verdünnt. Der Wasserdampf wirkt als Verdünnungsmittel, verhindert Explosionen, nimmt überschüssige Verbrennungswärme auf u. erleichtert die Kondensation der gebildeten Prodd. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Herst. von *Formaldehyd* aus Methylalkohol, sowie aus einem *Methan* enthaltenden Naturgas und aus *Äthylen*, ferner aus dem bei der Fabrikation von Dimethylanilin abfallenden *Methyläther*. — Ein über 300° sd. *Petroleumdest.* liefert als Kondensat 2 Schichten, von denen die untere wss. Schicht Essigsäure u. deren Homologen enthält; aus der obenauf schwimmenden Ölschicht läfst sich mit Sodalsg., eine durch Mineralsäure daraus fällbare, bei 0° festwerdende organische S. ausschütteln und hiernach mit Natriumbisulfitlsg. ein ebenfalls festwerdender, nach Pfefferminze riechender Aldehyd. Als Hauptmenge bleibt eine ölige Fl. zurück, die bei 140° zu sieden beginnt und von der bis 300° ungefähr die Hälfte überdestilliert. Aus Anthracen kann man *Anthrachinon* gewinnen. Nach dem beschriebenen Verf. können ferner gewonnen werden: *Acetaldehyd* und *Essigsäure* — je nach den Arbeitsbedingungen — aus *Äthylalkohol*, *Carbazol* aus *Diphenylamin*, *Benzaldehyd* aus Toluol, *Diphenyl* aus Bzl., *Diphenylenoxyd* aus Phenol, ein noch nicht näher untersuchter A. ein stechend riechender Aldehyd und eine bei 0° nicht festwerdende S. aus bei 95—100° sd. *Erdöldestillat*. Theoretisch ist es interessant, dafs aus *Naphtalin*, ohne Kontaktsubstanz, *β-Naphtol* entsteht; unter anderen Bedingungen bilden sich Kondensations- oder Oxydationsspaltungsprodd. Diphenyl entsteht bekanntlich schon beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr, doch darf dabei nur sehr langsam gearbeitet werden; nach vorliegendem Verf. kann man nicht blofs viel rascher eine bestimmte Benzolmenge durch die Erhitzungsstelle schicken, sondern es ist dies für gute Ausbeute sogar erforderlich. Ebenso verhält es sich beim Carbazol aus Diphenylamin. In der Patentschrift ist die Verwendung einer grofsen Zahl von Kontaktsubstanzen erörtert.

Kl. 12p. Nr. 168405 vom 20/12. 1903. [22/2. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 162657 vom 10/11. 1903; vgl. C. **1905**. II. 1061.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von am Kohlenstoff dialkylierten 2,4-Diimino-6-oxypyrimidinen.* Im weiteren Verlaufe der Unterss. über Kondensationen mit Dialkylcyanessigestern wurde gefunden, dafs die Kondensation von Dialkylcyanessigsäureestern mit Guanidin auch ohne Zusatz eines Kondensationsmittels, wie Alkalialkoholaten oder dergl., vonstatten geht. Das so erhaltene Prod. zeichnet sich vor den unter Beihilfe von Kondensationsmitteln hergestellten durch grofse Reinheit aus. Da die freie Base unter geeigneten Bedingungen aus der

Reaktionsflüssigkeit in reinem Zustande auskristallisiert, so ist die Aufarbeitung sehr vereinfacht. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *5-Diäthyl-2,4-diimino-6-oxypyrimidin* aus *Diäthylcyanessigsäureäthylester* u. *Guanidin*, sowie von *5-Dipropyl-2,4-diimino-6-oxypyrimidin* u. *5-Dimethyl-2,4-diimino-6-oxypyrimidin.*

Kl. 12p. Nr. 168406 vom 7/7. 1904. [19/2. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 163136 vom 30/3. 1904; C. **1905**. II. 1136.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren.* Im Hauptpatent 163136 wurde ein Verf. zur Darst. von Dialkylbarbitursäuren beschrieben, welches darin besteht, dafs man Dialkylmalondiamide auf neutrale Kohlensäureester in Ggw. von Alkalialkoholaten einwirken läfst. Es wurde nun gefunden, dafs man in diesem Verf. mit demselben Erfolge die Alkalialkoholate durch Alkalimetalle oder deren Amide ersetzen kann. So erhält man aus *Diäthylcarbonat*, *Diäthylmalonylamid* und *Natrium* die *Diäthylbarbitursäure*, sowie aus *Diphenylcarbonat*, *Dipropylmalonylamid* und *Natriumamid* die *Dipropylbarbitursäure.*

Kl. 12p. Nr. 168407 vom 6/1. 1905. [8/3. 1906.]
(Zus.-Pat. zu Nr. 163136 vom 30/3. 1904; früheres Zus.-Pat. Nr. 168406; s. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Dialkyloxypyrimidinderivaten.* Zwecks Darst. von Dialkylthiobarbitursäuren und Dialkylbarbitursäuren werden an Stelle der neutralen Kohlensäureester hier die halbseitig veresterten, durch Einw. von Alkalialkoholat auf Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstoffoxysulfid entstehenden Derivate der *Thiokohlensäure*, bezw. Kohlensäure, oder Schwefelkohlenstoff, bezw. Kohlenstoffoxysulfid in Ggw. von Alkalialkoholaten auf Dialkylmalondiamide zur Einw. gebracht. So gibt *Diäthylmalonamid* mit *Schwefelkohlenstoff* und Natriumäthylat die *Diäthylthiobarbitursäure.* Aus Diäthylmalonamid, Natriumäthylat u. *Kohlenoxysulfid* erhält man *Diäthylbarbiutrsäure* u. in analoger Weise aus Dipropylmalonamid die *Dipropylbarbitursäure.*

Kl. 16. Nr. 167700 vom 26/5. 1904. [21/2. 1906].

H. Grosse-Bohle, Köln a/Rh., *Verfahren zur Entwässerung und Verwertung von Klärschlamm.* Infolge seines Fettgehalts läfst sich der Klärschlamm nur schwer entwässern u. trocknen; dies gelingt nun, wenn man ihn vorher entfettet, u. zwar verfährt man dabei wie folgt: Der rohe oder von seinen gröbsten Bestandteilen auf mechanischem Wege befreite, dünnflüssige oder durch Wasserzusatz genügend dünnflüssig gemachte Schlamm wird auf wenigstens 40—50°, zweckmäfsig höher erhitzt. Die emporgestiegene, stark fetthaltige Schaumschicht, deren Abscheidung durch mechanische Bewegung (Rühren) befördert werden kann, enthält einen grofsen Teil des im Schlamme ursprünglich vorhandenen Fettes, die untere, eigentliche Schlammschicht beseht aus den fettärmeren Schlammteilen. Die Schaumschicht wird abgezogen. Die Schlammschicht läfst sich nunmehr sowohl durch einfache Drainierung als auch durch Filterpressen, Centrifugal- oder Nutschapparate leicht entwässern und ergibt einen lockeren oder doch leicht zerreiblichen, als Düngemittel direkt verwertbaren Trockenrückstand. Diesem kann jedoch auch das noch in ihm enthaltene Fett in bekannter Weise durch Fettlösungsmittel entzogen werden, ebenso läfst sich die abgezogene Schaumschicht auf Fett (Fettsäuren, Seife) verarbeiten oder zur Fettgasgewinnung nutzbar machen. Enthält der zu entfettende Schlamm wenig oder gar keine gröberen Teilchen, so wird er vorher vorteilhaft mit Torfmull, Sägespänen oder dergleichen vermischt.

Kl. 18b. Nr. 167932 vom 7/4. 1903. [22/2. 1906].

Frank Emery Young, Canton (Ohio, V. St. A.), *Verfahren zum Frischen von Roheisen mittels auf die Oberfläche des Bades gerichteter Windstrahlen.* Es ist bereits bekannt, aus einem Schachtofen dauernd in den Frischraum einlaufendes, flüssiges Roheisen durch auf die Oberfläche des Bades gerichtete Windstrahlen zu frischen, wobei durch die Windstrahlen gleichzeitig die Schlacke aus dem Frischraum herausgeblasen wird; ein genügendes Frischen des Roheisens wird hierbei aber durch den steten Zufluſs von ungefrischtem Metall sehr erschwert, wenn nicht gar unmöglich gemacht. Um dies zu vermeiden, wird nunmehr in dem Frischraum in gleicher Weise wie bisher Roheisen, aber nachdem es von der Schmelzschlacke befreit ist und ohne Zufluſs von frischem Roheisen verarbeitet.

Kl. 18b. Nr. 167962 vom 8/12. 1904. [21/2. 1906].

Otto Massenez, Wiesbaden, *Verfahren zur Herstellung von schmiedbarem Eisen aus Roheisen mit weniger als 1,8%$_0$ Phosphor, bei mehr als 1%$_0$ Silicium durch das basische Windfrischverfahren.* Beim basischen Windfrisch-(Thomas-)verfahren ist es zwar nicht schwer, bei zu geringem Gehalt des Roheisens an als Wärmeerzeuger dienendem Phosphor dem Roheisen im Hochofenprozeſs einen entsprechend höheren Gehalt an dann im höheren Maſse als sonst als Wärmeerzeuger dienendem Silicium zu geben, doch wird dann die Menge der Endschlacke durch die gröſseren Mengen des erforderlichen Zuschlagskalk wesentlich vergröſsert und damit ihr Phosphorsäuregehalt herabgesetzt; ferner wird das Ofenfutter durch die zu Anfang sehr kieselsäurereiche Schlacke stark angegriffen, und in der groſsen Menge Schlacke gehen gröſsere Mengen Eisengranalien als Abbrand etc. verloren. Um diese Übelstände zu vermindern, wird nun bei der Verarbeitung von Roheisen mit weniger als 1,8%$_0$ Phosphor und mehr als 1%$_0$ Silicium zunächst ein basischer Zuschlag wie Kalk, Eisenoxyde (Eisenerze), Manganoxyde mit oder ohne andere Fluſsmittel wie Fluſsspat nur in solchen Mengen gegeben, daſs er mit der durch Oxydation des im Roheisen enthaltenen Siliciums entstehenden Kieselsäure eine leichtflüssige Schlacke bildet, die zu sauer ist, um irgend erheblichere Mengen Phosphorsäure aufnehmen zu können. Nach geschehener Oxydation des Siliciums oder des gröſsten Teiles desselben wird dann diese hinreichend fl. Schlacke möglichst vollständig abgegossen, und nach Zugabe der für die Bindung der entstehenden Phosphorsäure erforderlichen Menge an basischem Zuschlag das Verf. in gewohnter Weise zu Ende geführt.

Kl. 21b. Nr. 168297 vom 10/5. 1904. [24/2. 1906].

S. Kokosky, Berlin, *Thermoelement für pyrometrische Zwecke unter Verwendung von Kohle als Elektrodenmaterial.* An Stelle der sonst bei Herst. von Thermoelementen (Le Chatelier) benutzten wertvollen Metallelektroden (Platin-Platin-Rhodium) werden nunmehr solche aus verschiedenen Kohlenstoffarten (Graphit, Ruſs, Retortenkohle etc.), bezw. deren Mischungen verwendet. Diese Stoffe gelangen entweder in Form von Stäben nach Art der Bogenlichtkohlen zur Anwendung, oder sie werden in Pulverform in U-förmig gebogene Röhren aus feuerfestem Material eingepreſst, derart, daſs beispielsweise ein Schenkel mit Graphit, der andere mit Retortenkohle ausgefüllt wird. Die in solchen Kombinationen entstehenden Thermokräfte sind groſs genug, um in den bisher für solche Messungen gebräuchlichen Galvanometern gemessen werden zu können. Zudem gestattet die Wohlfeilheit des Materials, Pyrometer aus mehreren solchen hintereinander geschalteten Elementen zu bilden, so daſs auch weniger empfindlich konstruierte Spannungsmesser verwendet werden können. Zur Verhütung des Verbrennens der Kohle werden die Elemente mit einer Armatur aus feuerfestem Porzellan umgeben.

Kl. 22b. Nr. 168042 vom 26/4. 1905. [19/2. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 138167 vom 16/1. 1902; vgl. frühere Zusätze 155415 u. 157449; C. **1905**. I. 482.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.* Zu einem *Chlorderivat des Indanthrens*, dessen Färbungen einen noch höheren Grad von Chlorechtheit besitzen, und z. B. auch gegenüber einer energischen Chlorbehandlung widerstandsfähig sind, gelangt man nun, wenn man dasselbe in der Wärme in einem geeigneten Lösungsmittel mit *Antimonpentachlorid* behandelt. Als Lösungsmittel hat sich z. B. Nitrobenzol bewährt. Das so erhaltene Prod. bildet, mit etwas Nitrobenzol und darauf mit A. und Ä. gewaschen, grüne Nadeln, die dieselben Eigenschaften besitzen, wie die in den oben erwähnten Patenten beschriebenen Halogenderivate. Es kann direkt oder nach vorheriger Reduktion zum chlorierten Indanthren zur Anwendung gelangen.

Kl. 22e. Nr. 167805 vom 25/1. 1905. [15/2. 1906].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel (Schweiz) u. Hüningen i. E., *Verfahren zur Darstellung neuer, von grünblau bis gelbgrün färbender Farbstoffe der Gallocyaninreihe. Formaldehyd* reagiert mit den *Gallocyaninfarbstoffen* entweder in wss. Lsg. oder in wss. Lsg. bei Ggw. von organischen SS. oder Mineralsäuren. Die Rk. wird im allgemeinen durch die Ggw. von SS. begünstigt, u. zwar um so mehr, je konzentrierter letztere sind; in konz. Schwefelsäure z. B. vollzieht sich die Rk. ohne irgendwelche äufsere Wärmezufuhr. Das Erhitzen begünstigt auch die Rk. Die verschiedenen Gallocyaninfarbstoffe reagieren nicht alle mit derselben Leichtigkeit, noch mit derselben Geschwindigkeit. Bei Ggw. von SS. vermag sich der Formaldehyd jedenfalls in verschiedenen Mengenverhältnissen mit dem Gallocyaninfarbstoff zu kombinieren, so dafs ein bestimmter Gallocyaninfarbstoff mit Formaldehyd verschiedene Reaktionsprodukte, deren Konstitution noch nicht festgestellt ist, liefern kann. Wenn auch äquimolekulare Mengenverhältnisse die am schärfsten definierbaren Reaktionsprodd. zu geben scheinen, so ist man doch nicht an eine bestimmte Vorschrift über die anzuwendenden Mengenverhältnisse gebunden. Die mittels dieser Rk. erhältlichen Farbstoffe können sowohl in der Druckerei als in der Färberei Verwendung finden; auf Chrombeizen färben sie in grünblauen bis gelblichgrünen, licht- und walkechten Tönen. In trockenem Zustande stellen sie graue, mehr oder weniger dunkle Pulver dar, die sich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher bis bläulicher Farbe auflösen. Die aus nicht sulfonierten Gallocyaninen hergestellten Prodd. haben sowohl sauren als basischen Charakter: mit SS. bilden sie Salze, die sich in W. mit bräunlicher Farbe l., und aus deren wss. Lösungen die wasserunl. Farbbasen durch einen Zusatz von schwachen Alkalien ausgefällt werden können; diese Farbbasen geben mit Ätzalkalien Lsgg., die sich mehr oder wenig an der Luft oxydieren. Die Verbb. des Formaldehyds mit den Gallocyaninen verändern sich durch längere Einw. von W. bei mehr oder weniger hohen Temperaturen, besonders in Ggw. von Säuren; sie gehen auf diese Weise in neue Prodd. über, die in W. viel löslicher sind, sich in Ggw. von Alkalien an der Luft rasch oxydieren, u. deren Lsgg. in Schwefelsäure bei mäfsigem Zusatz eines Oxydationsmittels, wie z. B. Braunstein, eine intensiv grünblaue Färbung annehmen. Diese veränderten Prodd. liefern bei ihrer Verwendung in der Druckerei und der Färberei blauere Nuancen als die Formaldehyd-Gallocyaninverbb., von welchen sie abgeleitet sind. Selbstverständlich können diese veränderten Farbstoffe direkt mittels des Formaldehyds und der Gallocyanine erhalten werden, wenn man die Kondensation des Formaldehyds mit den Gallocyaninen in Ggw. von W. und einer S. vornimmt und das Reaktionsgemisch längere Zeit oder auf höhere Temperaturen erhitzt. Wenn das Erhitzen — vor Beendigung der Veränderung — unter-

brochen wird, so werden Mischungen der primären Verbb. und der veränderten Farbstoffe erhalten, welche Mischungen, in gewissen Fällen, technisch vorteilhaft verwendbar sind.

Kl. 22e. Nr. 167771 vom 23/3. 1904. [15/2. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Chlorierung von Indigo und dessen Homologen.* Chlorindigos konnten bisher unter Ausschlufs von W. nicht erhalten werden; dies gelingt nun, wenn ein trockenes Salz des Indigos, bezw. seiner Homologen, u. zwar Hydrochloride oder Sulfate des *Indigos* etc. unter Ausschlufs von W. (zweckmäfsig bei Anwesenheit wasserfreier Verdünnungsmittel, wie Nitrobenzol, Chlf., Tetrachlorkohlenstoff, Eg., Lg. etc.) möglichst bei Anwesenheit einer überschüssigen wasserfreien Mineralsäure, wie z. B. wasserfreier Salzsäure oder konz. Schwefelsäure, mit Chlor am besten unter Kühlung behandelt wird. Je nach der angewendeten Menge Chlor werden Mono- oder Dichlorindigos erhalten. Das Chlor kann als solches oder mit Luft, Kohlendioxyd etc. verd., mit oder ohne Druck zur Anwendung kommen. Auch können bei dem Verf. mittels Chlor und überschüssiger wasserfreier Mineralsäure die üblichen Überträger, welche die Einw. des Chlors — besonders bei niederer Temperatur — erleichtern, zur Anwendung kommen.

Kl. 22e. Nr. 167830 vom 5/3. 1904. [13/2. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von Chlorindigo.* Die Chlorierung des trockenen *Indigos* gelingt nun auch (vgl. vorstehend) sowohl mit in gewöhnlicher Weise (z. B. aus Braunstein und Salzsäure) entwickeltem Chlor und unter gewöhnlichem Druck, wie auch mit Chlor unter erhöhtem Druck, wenn bei der Chlorierung ein Überträger, wie z. B. *Jod*, zugesetzt und in einem indifferenten, wasserfreien Lösungsmittel gearbeitet wird. An Stelle von Indigobase können auch trockene Indigosalze, z. B. Sulfat, Hydrochlorid, verwendet werden, in letzterem Falle kann auch mit trockenem Salzsäuregas unter Druck gearbeitet werden. Man erhält so den chlorierten Indigo in Gestalt eines dunkelblauen, in der Regel nicht mehr metallisch glänzenden Pulvers. Das erhaltene Prod. färbt je nach dem Grade der Chlorierung in um so röteren und leuchtenderen Tönen; bei einem Chlorgehalt, der etwa demjenigen des Dichlorindigos entspricht, färbt der chlorierte Indigo sehr ähnlich dem aus m-Chlornitrobenzaldehyd erhältlichen synthetischen Dichlorindigo.

Kl. 22e. Nr. 168300 vom 17/1. 1905. [23/2. 1906].

Theodor David Lichtenstein, London, *Verfahren zur Darstellung einer als Färbemittel und für photographische Zwecke geeigneten Verbindung des Karamels.* Zum Färben gerbsäurehaltiger Pflanzenextrakte ist das gewöhnliche *Karamel* nicht besonders geeignet, da es durch die *Gerbsäure*, falls diese nicht durch Zusatz von Ätznatron neutralisiert ist, ausgefällt wird. Dieses wird nun vermieden, wenn man statt des gewöhnlichen Karamels eine Verb. desselben verwendet, welche erhalten wird durch Einw. von *Natriummetaborat* oder einem anderen geeigneten Borat auf Karamel in der Wärme, sei es, dafs man das Borat in Lsg. zu der Karamellsg., eventuell nach erfolgter Reinigung derselben durch Dialyse, zufügt und das Gemisch während etwa 15—20 Minuten kocht, oder indem man geschmolzenes Borat (z. B. geschmolzenes Natriummetaborat) der h. Karamellsg. beimischt und dann noch weiter erhitzt. Die M. erstarrt an der Luft zu einer dunkelgefärbten, nicht mehr hygroskopischen M., die sich in *Tannin-* oder *Gerbsäure*lsg. löst und für viele Zwecke, für welche Karamel nicht verwendet werden kann, geeignet ist. So eignet sie sich auch besonders als *Belag für photographische Negativplatten*, d. h. als Belag

für die Rückseite der Glasplatte, um die Reflexion und Zerstreuung der Lichtstrahlen an der hinteren Oberfläche der Glasplatte und ihre störende Einw. auf das Bild zu verhindern. Das Karamelborat hat die Eigenschaft, die Strahlen zu absorbieren und bei der nachherigen Entw. des Bildes nicht zersetzend auf die Entwicklungsflüssigkeit zu wirken.

Kl. 22e. Nr. 168301 vom 31/1. 1905. [6/3. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines grünen Küpenfarbstoffs.* Einen grünen Küpenfarbstoff erhält man, wenn man das aus *Chloressigsäure* und der im Pat. 43524 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. R. 492) beschriebenen *Dianthranilsäure* erhältliche *Diglycin* der Alkalischmelze mit oder ohne Zusatz von wasserbindenden Mitteln unterwirft. Die entstehende Schmelze enthält ein *Indoxylderivat,* das durch Oxydation, z. B. durch Einblasen von Luft in die wss. Lsg. der Schmelze, in einen unl. grünen Farbstoff übergeht. Derselbe ist in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe l., läfst sich leicht verküpen und färbt Baumwolle intensiv und echt grün an. Zur Darst. des Diglycins wird z. B. das sich beim Erwärmen einer konz. Lsg. von dianthranilsaurem Natrium mit einer konz. Lsg. von chloressigsaurem Natrium ausscheidende gelbbräunliche Prod. nach dem Auswaschen mit w. W. übergossen und mit Soda in Lsg. gebracht, welche zur Trockne gebracht wird. Das so erhaltene Glycinsalz kann direkt zur Schmelze verwendet werden. Es enthält noch Dianthranilsäure; hiervon kann man es dadurch befreien, dafs man die konz. Lsg. des Natriumsalzes in viel überschüssige Salzsäure einträgt, wobei das Glycin ausfällt, während die Dianthranilsäure in Lsg. bleibt. Das Glycin ist ein in W. unl. gelbliches Pulver; in SS. ist es unl.; mit Alkalien bildet es ll. Salze.

Kl. 22e. Nr. 168302 vom 19/5. 1905. [6/3. 1906].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indigo, bezw. dessen Leukoverbindungen.* Indigo, bezw. dessen Leukoverbb. lassen sich aus den entsprechenden Sulfosäuren nicht darstellen, weil die zur Abspaltung von Sulfogruppen gebräuchlichen Methoden immer zu einer völligen Zerstörung der Indigosulfosäure führten. Auch durch Schm. mit Natron oder Kali erhält man nur Spuren von Indigo. Die gewünschte Überführung ist nun aber ausführbar, wenn man die *Indigosulfosäuren* in Ggw. von geeigneten Reduktionsmitteln, wie Natrium, Kalium, Natriumamid, Aluminium, Eisen oder bei Ggw. von reduzierend wirkenden Salzen, z. B. Natriumhydrosulfit, mit Alkalien (wasserfreiem Kalinatron) erhitzt. Aus der Schmelze kann alsdann durch Lösen in W. u. Einblasen von Luft etc. der *Indigo* abgeschieden werden.

Kl. 22e. Nr. 168683 vom 7/10. 1904. [9/3. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von chlorierten Indigofarbstoffen.* Die Chlorierung des Indigos gelingt nun auf einfache Weise mittels *Sulfurylchlorids.* Zweckmäfsig geht man hierbei von trockenem *Indigweifs* aus. Jedoch läfst sich auch *Indigo*, wenn auch etwas weniger vorteilhaft, verwenden. Das trockene Indigweifs oder der Indigo wird dabei zweckmäfsig mit Verdünnungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff, zu einem Brei angerührt u. unter Umrühren allmählich mit Sulfurylchlorid versetzt, u. zwar je nach dem gewünschten Chlorierungsgrad mit weniger oder mit mehr Sulfurylchlorid. Auch kann man das indifferente Lösungsmittel gänzlich weglassen und gasförmiges Sulfurylchlorid zur Anwendung bringen, und zwar entweder direkt auf Indigweifs oder Indigo oder auf mit festen Verdünnungsmitteln, wie Natriumsulfat, Eisensulfat etc., versetztes Indigweifs oder Indigo. Überträger, wie *Jod* etc.

sind bei der Einw. des Sulfurylchlorids nicht unbedingt erforderlich, können aber zugesetzt werden. Die so erhaltenen chlorierten Indigos färben je nach dem Grade der Chlorierung röter und klarer als Indigo, und zwar mit ähnlicher Nuance, wie die entsprechenden bromierten Produkte.

Kl. 22f. Nr. 167497 vom 17/6. 1904. [6/2. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von lichtechten Farblacken.* Wertvolle rote Farblacke von großer Lichtechtheit werden nun erhalten, wenn man die durch Kuppeln des diazotierten *o-Toluidins* oder *o-Anisidins* mit der *1-Naphtol-5-sulfosäure* erhältlichen Farbstoffe nach den bei der Pigmentfarbendarst. üblichen Methoden niederschlägt. Diese Eigenschaft der genannten Farbstoffe ist überraschend, da sowohl die den oben erwähnten Farbstoffen nahe verwandten Azofarbstoffe, welche statt der 1-Naphtol-5-sulfosäure andere Naphtolsulfosäuren, wie z. B. die 1:4-, 1:3-, 1:6- oder 1:7-Naphtolsulfosäure, enthalten, als auch diejenige Gruppe von Farbstoffen, welche neben der 1-Naphtol-5-sulfosäure als erste Komponente dem o-Toluidin u. o-Anisidin nahe verwandte Körper, wie z. B. p-Phenetidin, p-Anisidin, p- und m-Toluidin, m- und p-Xylidin, Anilin, Kresidin, enthalten, nur lichtunechte Farblacke liefern.

Kl. 22f. Nr. 167498 vom 14/8. 1904. [16/2. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 167172 vom 19/2. 1904; vgl. S. 799.)

Henry William de Stucklé, Dieuze, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelzink.* Da die schwammartige und fettähnliche äußere Beschaffenheit des Schwefelzinks von dem im Augenblick der Entstehung von dem Nd. eingeschlossenen Wasserstoff herrührt, so braucht der hierzu dienende Wasserstoff nicht durch Einw. des Baryts auf das Zink zu entstehen, sondern man kann das Schwefelzink im Augenblick seiner Fällung auch der Wirkung sehr fein verteilten, in beliebiger Weise erhaltenen Wasserstoffs aussetzen. Man kann dies unter Verwendung von gesondert hergestelltem Bariumzinkat z. B. in der Weise tun, daß man die Fällung des *Schwefelzinks* aus dem Bariumzinkat mittels Schwefelbariums in der negativen Abteilung eines elektrolytischen Bades vornimmt, wobei die Lsg. von Bariumzinkat als Leitflüssigkeit benutzt wird. Die verwendete Stromdichte muß hoch genug sein, um ein genügendes Volumen fein verteilten Wasserstoffs zu erzeugen. Unter diesen Bedingungen wirkt der fein verteilte Wasserstoff mechanisch auf den Schwefelzinknd. von seiner Fällung an ein, wodurch dieser ähnliche Eigenschaften erhält, wie das nach dem Verf. des Hauptpatents erhaltene Prod.

Kl. 22f. Nr. 167772 vom 3/4. 1903. [16/2. 1906].

William Joseph Armbruster und **John Morton**, St. Louis (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung einer aus Zinkhydroxyd (oder Oxyd) und Bariumsulfat bestehenden Anstrichfarbe.* Farbgemische der genannten Art sind bekannt; um die Bariumsulfatkomponente des Farbgemisches in amorpher Form zu erhalten und das ganze Verf. zu einem Kreisprozeß auszubilden, wird *Bariumhydroxyd* zur Einw. auf ein l. Zinksalz, mit Ausschluß des Sulfats, gebracht, wobei Zinkhydroxyd ausgefällt wird, worauf aus der gleichzeitig entstehenden Bariumsalzlsg. durch Zusatz von *Zinksulfat* Bariumsulfat unter Rückbildung der ursprünglichen Zinksalzlsg. ausgefällt wird. Die Umsetzungen vollziehen sich nach den Gleichungen:

$$ZnCl_2 + Ba(OH)_2 = Zn(OH)_2 + BaCl_2; \quad BaCl_2 + ZnSO_4 = BaSO_4 + ZnCl_2.$$

Es ist selbstverständlich gleichgültig, welche Lsg. die Ausgangslsg. bildet. Wenn man mit Bariumchlorid anstatt mit Zinkchlorid anfängt, so vollziehen sich die Rkk. nach folgenden Gleichungen:

$BaCl_2 + ZnSO_4 = BaSO_4 + ZnCl_2$; $ZnCl_2 + Ba(OH)_2 = Zn(OH)_2 + BaCl_2$.

In jedem Falle findet eine aufeinanderfolgende Fällung von Zinkhydroxyd u. Bariumsulfat statt, wobei die nach jeder Fällung zurückbleibende Lsg. für eine neue Fällung benutzt wird, so daſs die Lsg. niemals den Kreislauf der bei dem Verf. benutzten Reagenzien verlassen. Die Lsgg. können entweder konzentriert oder normal sein; auch kann das eine Salz in fester Form der Lsg. des zweiten Salzes, mit dem dasselbe in Rk. treten soll, hinzugefügt werden. Bei der Anwendung normaler Lsgg. kann der Überschuſs an W., welcher sich durch Hinzufügung immer neuer Lsgg. im Verlauf des Prozesses ergibt, verdampft werden. Endlich kann auch das in dem fertigen Prod. enthaltene Zinkhydroxyd durch starkes Glühen in Zinkoxyd umgewandelt werden, da das Bariumsulfat bei den zur Umwandlung des Zinkhydroxyds in Zinkoxyd erforderlichen Temperaturen keine Veränderung erfährt. An Stelle von *Zinkchlorid* kann man auch *Zinkacetat* oder *Zinknitrat* benutzen; ebenso kann man bei dem Prozeſs von einer Lsg. von *Bariumacetat* oder *Bariumnitrat* ausgehen.

In jedem Falle erhält man aufeinanderfolgende Fällungen von Bariumsulfat u. Zinkhydroxyd aus Lsgg., welche dauernd innerhalb des Kreislaufes bleiben. — Das Verf. ist technisch verschieden von dem, wonach eine gleichzeitige Fällung von Zinkhydroxyd und Bariumsulfat durch Doppelzersetzung u. Fällung von Zinksulfat und Bariumhydroxyd nach folgender Gleichung herbeigeführt wird:

$$ZnSO_4 + Ba(OH)_2 = Zn(OH)_2 + BaSO_4.$$

Das dabei direkt aus dem Hydroxyd gefällte Bariumsulfat ist aber kristallinisch und nicht so amorph u. wertvoll, wie das aus der Chloridlsg. gewonnene. Ebenso besitzt auch das Zinkhydroxyd, welches aus dem Chlorid gefällt wird, Vorzüge gegenüber dem Zinkhydroxyd, welches aus einer Zinksulfatlsg., gleichviel ob sauer oder basisch, gefällt wird.

Kl. 22f. Nr. 167934 vom 19/6. 1904. [21/2. 1906].

Carl Barth, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Silikatfarben. Doppelsilikate* der Formel $CuO, BaO(SiO_2)_4$ sind nach Patentschrift 112761 (vgl. C. **1900**. II. 512) bereits durch Schmelzfluſs bei Gegenwart von Alkalisalz als Fluſsmittel hergestellt; nun lassen sich solche Doppelsilikate auch auf nassem Wege durch doppelte Umsetzung von *ortho-*, *meta- oder polykieselsaurem Alkali* oder *Erdalkali* bestimmter Zus. mit einem Gemisch verschiedener *Metallsalze* herstellen. Auf diesem Wege gelingt es nicht allein, die bereits durch die genannte Patentschrift bekannten Farbstoffe mit Leichtigkeit in sehr schöner einheitlicher Form zu erhalten, sondern es entstehen auch eine Reihe von neuen alkalifreien Farbstoffen, die die bekannten an Schönheit und Farbenton übertreffen. Hinzu kommt noch, daſs nach dem älteren Verf. eine technisch verwertbare Darst. alkalifreier, kieselsäurereicher Zink-, Aluminium- und Erdalkalidoppelsilikate von Kobalt, Kupfer und Eisen überhaupt nicht durchführbar ist. Beim Versuche, Bariumsilikat, Quarzmehl und Kupfersilikat ohne Alkalizusatz zusammenzuschmelzen, wurden nur miſsfarbige MM. erhalten, ebenso ergab ein Gemisch von Quarzpulver, Bariumcarbonat und Kobaltoxyd bei der Schmelzfluſssynthese nur schwarzgraue unansehnliche Schlacken. Dagegen liefern die nach dem neuen Verf. erhältlichen Hydrodoppelsilikate nach kurzem Erhitzen durch Wasseraustritt bimssteinartige Farbenmassen von hervorragender Schönheit. Die auf nassem Wege dargestellten, ohne Glühprozeſs gebrauchsfähigen Doppelsilikate, z. B. *Kupfer-Eisen-Magnesiumsilikate* und ähnliche, unterscheiden sich durch andere Färbung von den durch Mischung der einfachen Silikate erhaltenen Farbstoffen. So ist z. B. $CuSiO_3$ bläulichgrün,

$ZnSiO_3$ farblos weiſs; beide liefern, feinst gepulvert gemischt, ein blaſsbläulich-grünes Pulver, während $CuZn(SiO_3)_2$, auf chemischem Wege erhalten, eine himmelblaue Farbe hat. *Aluminiumkupferorthosilikat* ist rein grün, und es wäre zu erwarten, daſs die entsprechenden Kupferdoppelsilikate mit Barium, Calcium, Strontium die gleiche Farbe zeigen würden; indes sind diese sämtlich bläulichgrün gefärbt.

Kl. 22g. Nr. 168124 vom 1/4. 1905. [21/2. 1906].

Gustav Selle, Brandenburg a. H., *Verfahren zur Herstellung eines Kollodiumüberzuges für Bilder, Photographien u. dgl.* Um matte (nicht glänzende) *Kollodiumüberzüge* auf Photographien u. anderen Bildern zu erhalten, werden dem Kollodium KW-stoffe, wie *Xylol*, Benzol oder dgl., zugesetzt. Die mit solchem Kollodium überzogenen Bilder erhalten ein stumpfes Aussehen, so daſs man das Bild von jeder Seite aus gleich gut betrachten kann. Auſserdem verklebt dieser Überzug die Poren des Bildes nicht und macht es dennoch wasserbeständig, so daſs namentlich auch bei farbigen Bildern mit nichtbeständigen Farben ein Verwischen der Farben nicht eintreten kann. Das stumpfe Aussehen des Schutzüberzuges ist darauf zurückzuführen, daſs unter dem Einflusse des Xylols das Kollodiumhäutchen ein Korn erhält, welches ihm den Glanz benimmt.

Kl. 22i. Nr. 167276 vom 9/6. 1903. [19/2. 1906].

Hermann Hilbert und **Bayerische Akt.-Ges. für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate**, Heufeld, *Verfahren zur Gewinnung von Leim aus Knochen durch Kochen von Knochen bei Gegenwart eines Bleichmittels.* Um aus Knochen einen möglichst farblosen *Leim*, ohne Beeinträchtigung der Qualität und Quantität, zu erhalten, entleimt man das Knochengut in Mehlform unter Umrühren, bezw. in einem Rührwerkkessel durch Kochen und leitet, während sich das Gut im Zustande des Entleimens durch Kochen befindet, *schweflige Säure* (oder ein anderes scharfes Bleichmittel, wie *Bisulfite* oder sonstige *schwefligsaure* und *hydroschwefligsaure Verbindungen*, *Wasserstoff* in statu nascendi, *Wasserstoffsuperoxyd*) ein. Infolgedessen wird die Leimsubstanz, welche aus dem Knochenmehl schnell in Lsg. geht, in dem Momente, in welchem sie in Lsg. tritt, auch schon gebleicht u. andererseits das zugeführte Bleichmittel auch sofort aufgebraucht, so daſs die Leimsubstanz durch einen Überschuſs an Bleichmittel nicht geschädigt, bezw. beeinträchtigt werden kann. Da die Entleimung des Knochenmehles unter Umrühren sehr schnell stattfindet, so ist auch der Bleichprozeſs sehr schnell vollzogen, und es findet eine Beeinträchtigung der Ausbeute an Qualität und Quantität weder durch den Bleichprozeſs, noch durch den Kochprozeſs statt. Das Verf. bietet auſserdem den Vorteil, daſs die Leimextraktion bei wesentlich niedrigerer Temperatur als bei den bisher allgemein üblichen Verff. stattfindet, was einen weiteren, sehr günstigen Einfluſs auf die Qualität des Prod. ausübt.

Kl. 22i. Nr. 167299 vom 9/5. 1903. [8/2. 1906].

Otto Schneider, Nürnberg, *Verfahren zur Maceration der Knochen und anderen leimgebenden Substanzen für die Leimfabrikation.* Um den *phosphorsauren Kalk* der *Knochen* und anderer *leimgebender Substanzen* für die Salzsäure oder andere SS. ll. zu machen, so daſs die Aufschlieſsung schneller und mit groſser Ersparnis an S. vor sich geht, werden die gut zerkleinerten Knochen u. dgl. mit Lsgg. von Salzen, welche *Sauerstoff* abgeben, hauptsächlich *übermangansauren Salzen*, *Bariumsuperoxyd Natriumsuperoxyd* und deren Hydraten, sowie mit Sauerstoff in Gasform, wss. Lsg. oder in statu nascendi stark imprägniert unter vorhergehender oder nachfolgender Behandlung mit schwefliger S. in Gasform, wss. Lsg.

oder in statu nascendi. Die Imprägnierung kann in beliebiger Form (ohne oder mit Hochdruck bis zu 10 Atmosphären, bezw. bei Luftleere) geschehen, und zwar derart, daſs alle Kanäle und Poren der Knochen mit den Lsgg. angefüllt, bezw. alle Knochenteile damit stark durchtränkt sind.

Auf diese mit der Lsg. der Sauerstoffsalze oder mit dem Sauerstoffe stark imprägnierten Knochenteile läſst man schweflige S. in beliebiger Form wirken, wodurch eine allmähliche und teilweise Oxydation der schwefligen S. und die Umwandlung der unl. tertiären phosphorsauren Kalksalze in eine l. Verb. erfolgt. So l. sich schon bei Anwendung von ganz schwachen Lsgg. der schwefligen S. der phosphorsaure Kalk in solchen Mengen, wie dies bei der alleinigen Benutzung von schwefliger S. nicht der Fall ist. Dadurch wird es auch möglich, bei Anwendung einer anderen S., z. B. Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, nach der schwefligen Säure oder bei fortgesetztem Behandeln mit schwefliger S. den phosphorsauren Kalk leicht zu entfernen, wie dies zur Gewinnung eines reinen Osseïns nötig ist.

Bei dieser Arbeitsweise ist, wie genaue Vergleichsverss. ergeben haben, die Menge der zur Präparation und zum Macerationsprozeſs erforderlichen S. um fast die Hälfte kleiner als diejenige, die ohne diese Imprägnierung nötig ist, während der Verbrauch an den übermangansauren Salzen und den genannten Verbb. des Bariums und Natriums, sowie an Sauerstoff ein so geringer ist, daſs er nicht annähernd den ersparten Kosten der S. gleichkommt. Die Anwendung der sauerstoffreichen Salze kann am besten in dem Verhältnisse von etwa 2 Teilen Salz auf 1000 Teile der zerkleinerten Knochen etc. oder bei Anwendung von Sauerstoff im äquivalenten Verhältnisse durchgeführt werden. Durch diese Behandlung wird erreicht, daſs die Aufschlieſsung der Knochen etc. in kurzer Zeit beendet ist, die Knochen und anderen Rohmaterialien gebleicht werden, und ein schönes *Ossein* erzielt wird.

Kl. 22i. Nr. 167318 vom 16/10. 1904. [31/1. 1906].

Hans Rumpel, Breslau, *Verfahren, selbständige Gelatinegebilde so zu härten, daſs sie ihre Gestalt nicht verändern.* Bekanntlich wird die in h. W. l. Gelatine in W. unl., wenn man sie mit wss. Lsg. von *Formaldehyd*, *Akroleïn*, *Kaliumdichromat*, in letzterem Falle mit nachfolgender Belichtung, behandelt, oder wenn man Formaldehyd in Gasform auf Gelatine einwirken läſst. Diese Verff. lassen sich nur verwerten zur Härtung von relativ einfachen Gelatinekörpern, wie Platten, Folien, mit Gelatine durchtränkten Geweben u. dgl., sowie auch zur Herst. einer gewissen Art geschlossener Dünndarmkapseln. Dagegen versagen diese Verff. bei der Härtung von *Gelatinehohlformen* und dünnwandigen, komplizierten Gelatinegebilden. Die Härtung solcher komplizierter Gebilde gelingt nun, wenn man den betreffenden Aldehyd, bezw. die anderen Härtungsmittel in Lsgg. von A., Ä., Aceton etc. einwirken läſst.

Kl. 23e. Nr. 167847 vom 27/5. 1905. [16/2. 1906].

Gesellschaft zur Verwertung der Bolegschen wasserlöslichen Mineralöle und Kohlenwasserstoffe, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender Fettstoffe.* Zur Herst. leicht u. haltbar in W. emulgierender, bezw. wasserlöslicher, öliger Substanzen (tierischer und pflanzlicher *Öle*, *Fette* und *Wachsarten*) werden diese bei Temperaturen von ca. 60—80° mit nach Pat. 122451 hergestellten, wasserlöslich gemachten Mineralölen verrührt. Dabei bleiben die genannten Fettstoffe etc. als solche erhalten, d. h. sie sind nicht etwa in verseiftem Zustande in den Emulsionen vorhanden, sondern sie haben weder ihre chemischen, noch wesentlichen physikalischen Eigenschaften verloren. Sie eignen sich besonders zur Herst. von pharmazeutischen Präparaten, Cremes (Salben), Schmier- u. Appreturmitteln u. dgl.

Kl. 23e. Nr. 167240 vom 12/6. 1904. [26/1. 1906].

Hugo Schladitz, Prettin a. E., *Verfahren zur Entfernung des Harzfarbstoffs aus Harzseifen.* Zur Entfernung des Farbstoffs aus den billigeren gefärbten Harzen zwecks Herst. *nicht gefärbter Harzseifen* hat man ohne genügenden Erfolg bereits verd. Salzlösungen angewandt; dieses Verf. wird nun dahin verbessert, dafs man das Harz vor, während oder nach seiner Verseifung mit konz. Salzlsg. behandelt u. letztere nach der Aufnahme des Farbstoffs, bezw. der weiteren Verunreinigungen mit W. soweit verd., dafs die entstehende Salzlsg. ein geringeres spezifisches Gewicht als die Harzseife besitzt, so dafs sie sich mit den von ihr aufgenommenen Verunreinigungen über der Harzseife abscheidet.

Kl. 23f. Nr. 167412 vom 18/11. 1904. [25/1. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 160560 vom 9/2. 1904; vgl. C. **1905**. I. 1519.)

Ph. H. Schrauth jr., Frankfurt a/M., *Vorrichtung zur Herstellung komprimierter, mit flüchtigen Stoffen vermengter Seife.* Bei der Arbeit mit der Vorrichtung des Hauptpat. findet die Kühlung der Rohre, in welche die fl. Seife eintritt, ununterbrochen statt, infolgedessen beim Eintritt der letzteren in das stark gekühlte Rohr durch das plötzliche Erstarren der Seife sich verschieden konz. Rohre von k. Seife bilden, durch welche fl. Seife hindurchfliefst. Hierdurch entstehen einzelne Seifenschichten, welche sich beim Gebrauch der Seife voneinander trennen, infolgedessen ein Zerbröckeln des Seifenstückes eintritt. Man hat dies bereits dadurch zu vermeiden gesucht, dafs man beim Einfüllen der Seife w. W. in die Kühlrohre leitete, und nachdem sie gefüllt waren, das w. W. durch ein Kühlmittel, z. B. k. W., ersetzte, wobei das Umschalten der verschiedenen WW. von Hand erfolgte, was unzuverlässig ist. Um dem abzuhelfen, erfolgt nun das Umschalten selbsttätig durch die aus den Röhren austretenden fertigen Seifenstangen.

Kl. 26a. Nr. 167022 vom 5/2. 1903. [24/1. 1906].

Franz Brunck, Dortmund, *Verfahren zur Abscheidung des Ammoniaks aus den von der Vorlage kommenden heifsen Gasen der trockenen Destillation von Kohle, Holz, Torf u. dgl. durch Behandeln mit konzentrierter Säure.* Zur Abscheidung des *Ammoniaks* aus den h. Destillationsgasen werden letztere in feiner Verteilung durch geeignet konz. SS., z. B. Schwefelsäure von 60° Bé., bei einer solchen Temperatur hindurchgeleitet, dafs die gebildeten Ammoniaksalze sich direkt in fester Form ausscheiden und aus der Fl. ausgeschöpft werden können; hierbei wird der Zulauf frischer S. nach Bedarf geregelt. Die erforderliche Temperatur der Fl. wird durch die h. Destillationsgase selbst erzeugt und innegehalten.

Kl. 30h. Nr. 167081 vom 16/10. 1903. [25/1. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, gutschmeckenden Hämoglobinpräparates von der Farbe des arteriellen Blutes.* Ein durch guten Geschmack und vollkommene Haltbarkeit ausgezeichnetes Hämoglobin wird in einfacher Weise dadurch erhalten, dafs man aus einer ätherhaltigen Blutfarbstofflsg., welche durch inniges Vermischen frischen, defibrinierten, gekühlten Blutes mit Ä. unter Vermeidung heftigen Schüttelns und nach Entfernung der oberen der entstehenden Schichten erhalten wird, den Ä. bei gewöhnlicher Temperatur durch einen sterilisierten Luftstrom vertreibt.

Kl. 30h. Nr. 167849 vom 31/1. 1902. [23/2. 1906].

Isaac Liefschütz, Berlin, *Verfahren zur Herstellung stark wasseraufnahmefähiger Salbengrundlagen.* Zur Herst. gegen W., Medikamente und kosmetische Mittel indifferenter Salbengrundlagen mit hoher Wasseraufnahmefähigkeit verschm.

man *Vaselin* oder ähnliche indifferente Fette mit wenigen Prozenten desjenigen alkoholartigen Stoffes („Alkohol 2°“, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31** 1123), welchen man z. B. aus Alkoholen des Wollfettes mit Methyl- oder Äthylalkohol auszieht, worauf die so erhaltene *Salbenmasse* mit W. oder wss. Lsgg. von Medikamenten, bezw. kosmetischen Mitteln verknetet werden kann.

Kl. 30i. Nr. 168717 vom 3/3. 1904. [24/2. 1906].

Max Bamberger, Friedrich Böck und **Friedrich Wanz**, Wien, *Verfahren und Vorrichtung zum Wiederatembarmachen von Atmungsluft mittels Alkalisuperoxyden.* Um ausgeatmete Luft durch Bindung ihres Kohlensäure- u. Wasserdampfgehaltes und Zuführung frischen Sauerstoffs wieder atembar zu machen, hat man bereits *Natriumsuperoxyd*, welches man portionsweise in W. einführte, verwendet. Dies Verf. soll nun dadurch vereinfacht und wirksamer gestaltet werden, dafs man die ausgeatmete Luft durch eine poröse Schicht von Natriumsuperoxyd hindurchführt, wobei der in ihr enthaltene Wasserdampf u. die Kohlensäure das Superoxyd unter Entw. von Sauerstoff zers.; um den Sauerstoffgehalt der Luft noch weiter zu erhöhen, läfst man sie noch in einen mit Sauerstoff gefüllten Raum treten.

Kl. 30k. Nr. 167434 vom 31/1. 1905. [29/1. 1906].

Wilhelm Peisker, Breslau, *Spritzflasche.* Die neue Spritzflasche unterscheidet sich von den bekannten dadurch, dafs der Druckbehälter nicht in die Flasche selbst, sondern in eine besondere Kammer der Flasche mündet, welche nur geringen Querschnitt besitzt und in ihrem unteren Teil mit dem Gefäfsinneren durch eine mittels eines Ventils geschlossene Öffnung in Verb. steht. Der Druckbehälter ist hierbei vorteilhaft an einer Vertiefung der starren Gefäfswandung fest angeordnet, so dafs die Gefäfswandung ein Widerlager für den Druckbehälter bietet. Der Daumen oder ein Finger der Hand, welche die Spritzflasche hält, kann auch den Druckbehälter betätigen, so dafs nur eine Hand zur Bedienung der Flasche nötig ist. An die Kammer, in welche der Druckbehälter einmündet, ist das Spritzrohr angeschlossen. Die Kammer ist an ihrem unteren Ende mit einem Fufsventil verschlossen, so dafs die geprefste Luft stets nur die in der Kammer befindliche Fl. in Bewegung zu setzen hat. Der Druckbehälter selbst ist ohne Ventil und drückt daher beim Zusammenpressen die Luft fort, während er sie beim Auseinandergehen wieder ansaugt. Die aus der Kammer fortgeprefste Fl. ergänzt sich bei der Saugwrkg. des Druckbehälters durch das Fufsventil. Schon bei geringem Druck kommt die Flüssigkeitssäule in der Kammer in Bewegung, und sobald der Druck auf den Druckbehälter aufhört und demnach Saugwrkg. in der Kammer eintritt, wird die Bewegung unterbrochen. Mittels schwachen Druckes auf den Druckbehälter kann die Fl. dem Fläschchen tropfenweise entnommen werden; bei starkem Druck setzt der Strahl in seiner ganzen Stärke sofort ein und kann nach Belieben unterbrochen werden.

Kl. 32a. Nr. 167023 vom 26/9. 1903. [24/1. 1906].

Hermann Haucke, Wevelinghoven, Rheinland, *Verfahren zum stetigen Erschmelzen von Glas od. dgl. mittels elektrischer Widerstandserhitzung.* Um Glas od. dgl. durch unmittelbare Widerstandserhitzung (wobei also der Glassatz selbst als Widerstand in einen Stromkreis eingeschalet ist) in kontinuierlicher Weise zu erschmelzen, wird der frische Einsatz oben auf die vom Strom durchflossene Schmelze aufgelegt und die Schmelze unten abgeleitet und in einen durch eine besondere Feuerung erhitzten Läuterungsraum übergeführt.

Kl. 39b. Nr. 167780 vom 25/1. 1905. [10/2. 1906].

Jean Fuchs, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung eines Korkersatzmittels.*

Durch Einw. von *Acetylen* auf *Kupfer*, *Nickel* oder deren Oxyde bei 200—250° wird eine eigentümliche hellbraune M., *Cupren*, erhalten, das ein mit Kupfer vermischter KW-stoff zu sein scheint und unter anderem korkähnliche Beschaffenheit zeigt. Um diesem Prod. große Porösität und andere korkähnliche Eigenschaften zu verleihen, läßt man nun das Acetylen unter Druck auf die fraglichen Metalle einwirken.

Kl. 40a. Nr. 167369 vom 26/5. 1903. [31/1. 1906].

Adolf Savelsberg, Ramsbeck i. W., *Verfahren zum Abrösten roher geschwefelter Erze durch Verblasen in der Birne.* Um das das Abrösten roher geschwefelter Erze durch Verblasen in der Birne hindernde Schmelzen der Erze zu vermeiden, wird der Gebläsewind vor Eintritt in die Birne von seinem Gehalt an freiem Sauerstoff z. B. durch Überleiten über glühende Kohlen so weit befreit, oder zwecks Verdünnung seines Sauerstoffgehaltes mit indifferenten Abgasen eines Ofens versetzt, so daß ein das Schmelzen herbeiführendes zu lebhafthaftes Verbrennen des Schwefels des Erzes vermieden wird.

Kl. 48b. Nr. 168202 vom 2/8. 1903. [5/2. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 165977 vom 19/5. 1903; vgl. S. 166, und 1. Zus.-Pat. 166671; vgl. S. 625.)

L. Gührs Wwe., Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines schmelzflüssigen, aluminiumhaltigen Zinkbades zur Erzeugung hochglänzender Zinküberzüge.* Das Verf. des Hauptpat. und ersten Zusatzpat. wird dahin abgeändert, daß das die Leichtflüssigkeit hervorrufende *Wismut* durch *Zinn* ersetzt wird.

Kl. 53e. Nr. 167863 vom 10/8. 1904. [16/2. 1906].

Jacob Bouma u. Sikko Berend Selhorst, Haag (Holland), *Verfahren zur Herstellung zuckerfreier Milch.* Um eine für *Diabetiker* geeignete *zuckerfreie Milch* zu gewinnen, wird der Rahm von der Milch getrennt und gewaschen, das Kasein aus der entrahmten Milch ausgefällt, in Alkalilauge aufgelöst und wieder mit dem abgetrennten Rahm unter Zusatz von Salzen u. Diabetikersüßstoffen vereinigt. Dabei wird die Auflsg. des ausgefällten Kaseïns in W. unter Zusatz von Alkali nicht wie bisher, bis zur schwach alkal., sondern bis zur schwachen sauren Rk. bewirkt u. dann Dinatriumphosphat bis zur amphoteren Rk. zugesetzt. Die in dieser Weise hergestellte Milch läßt sich nun ebenso wie natürliche Milch durch Kochen sterilisieren, während dies bisher nicht möglich war, da sich das Fett beim Kochen abschied, was nun vermieden wird, so daß die Konservierung durch Zusatz konservierend wirkender Mittel, wie Formaldehyd, entbehrlich wird.

Kl. 53i. Nr. 168132 vom 4/4. 1905. [22/2. 1906].

Peter Hagen, Hannover, *Verfahren zur Herstellung eines fettfreien Fischextraktes aus fettreichen Fischen.* *Heringextrakt* hält hartnäckig sein Fett infolge Emulgierung fest und ist, da der Fettgehalt weit über 1% beträgt, nicht haltbar. Um den hohen Fettgehalt zu beseitigen, wird nun dem w. Extrakt ein *tierisches Fett von hohem F.*, z. B. *Hammel- oder Rindertalg* in geschmolzenem Zustande, u. zwar für 1% Fischfett ca. 5% der erwähnten Fette zugesetzt. Das Fischfett l. sich in dem zugesetzten Fette auf und es entsteht ein Mischfett, dessen F. über 0° liegt. Das gesamte Fett kann nunmehr durch Erstarrenlassen aus der Extraktlösung, z. B. mittels geeigneter Filtervorrichungen entfernt werden. Im Vakuum eingedampft, stellt die entfettete Fl. eine hellgelbliche, angenehm riechende Paste von unbegrenzter Haltbarkeit dar.

Kl. 53i. Nr. 167853 vom 1/2. 1900. [21/2. 1906].

Botho von Schwerin, Wildenhoff, Ostpr., *Verfahren zur Reinigung von Zell-*

körpern und organischen kolloidalen Körpern mit Hilfe des elektrischen Stromes. Zur Reinigung von Zellkörpern und organischen kolloidalen Körpern, z. B. zerkleinertem *Fleisch* (frisch und gekocht), *Fischbrei, Pflanzenmark, Pflanzeneiweifs u. dgl.*, mittels des elektrischen Stromes, was bereits in der brit. Pat. 5749/1896 angedeutet ist, werden nun die genannten Stoffe der Einw. eines *hochgespannten elektrischen Gleichstromes* in möglichst schwer leitender Fl. ausgesetzt.

Kl. 76c. Nr. 167294 vom 21/4. 1905. [23/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung echtfarbiger rotweifser Gespinnste und Gewebe.* Zur Erzeugung echtfarbiger rotweifser Gespinnste und Gewebe färbt man nun echtes Türkischrot oder Pararot auf grobem Garn, löst dieses auf dem Reifswolf wieder in lose Fasern auf u. verspinnt es mit weifser Baumwolle zusammen.

Kl. 79c. Nr. 167845 vom 28/7. 1904. [20/2. 1906].

Robert Liebig, Bremen, *Verfahren, den Gehalt des Tabakrauches an Kohlenoxyd möglichst herabzusetzen.* Es hat sich ergeben, dafs *Hämoglobin* im Stande ist, dem Tabakrauch *Kohlenoxyd* unter B. von *Kohlenoxydhämoglobin* zu entziehen, u. es wurde gefunden, dafs von mit Hämoglobinlsg. getränkten Filtern bis 65 % des gesamten im Rauch vorhandenen Kohlenoxyds zurückgehalten werden. Das sich hierauf stützende Verf. ergibt sich ohne weiteres.

Kl. 80b. Nr. 167570 vom 17/2. 1903. [29/1. 1906].

Deutsche Kunstmarmorwerke, G. m. b. H., Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung künstlichen Marmors.* Man hat bereits künstlichen Marmor dadurch hergestellt, dafs man eine aus Zement, Gips oder anderem Brei gefertigte Platte nach dem Abbinden in Stücke sprengte und auf die letzteren farbige Bindemasse ausgofs, welche in die entstandenen Risse eindringt, die Zwischenräume ausfüllt und die Bruchstücke auf diese Weise wieder miteinander vereinigt, so dafs nach dem Abbinden die Bruchstellen als bunte Adern in der Grundfläche erscheinen. Hierbei werden aber, infolge des Abbindens und der daraus entstehenden gröfseren Härte beim Zersprengen keine für den beabsichtigten Effekt geeignete Risse u. Sprünge erhalten. Das Verf. wird nun in dieser Beziehung dadurch verbessert, dafs die Sprengarbeit erst vorgenommen wird, nachdem auf die Platten die fl., farbige Bindemasse ausgegossen worden ist, so dafs ein Aufweichen der Platten an der Oberfläche eintritt und das Sprengen erleichtert wird.

Bibliographie.

Watts, W. M., Index of Spectra. Appendix P: Arc- and Spark-spectra of Ruthenium, Yttrium. Line- and Band-spectra of Sulphur. Sydenham 1905. 8. 104 pg. Mark 6,50.

Index of Spectra. Revised edition with Appendix A-O. 1889—1904. (Index with Appendix A bound in cloth.) Mark 73.

Wegscheider, R., Über radioaktive Substanzen. (Wien, Ver. nat. Kenntn.) 1905. 8. 39 pg. Mark 1.

Whetham, W. C. D., Treatise on the Theory of Solution (including the phenomena of Electrolysis). Cambridge 1905. 8. with illustrations. cloth. Mark 10.

Schlufs der Redaktion: den 19. März 1906

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt" sowie für die „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft" sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin S.W. 12, Koch-Strasse 3

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX,** Hoerlgasse 5 (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Vor kurzem erschien:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 S. gr.-8., mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mark.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molekularvolumen einiger Körper.

58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H.

Leipzig

Schlossgasse 7, Neumarkt 40. — Fernspr. No. 937, Telegramm-Adr.: Buchfock Leipzig.

Spezialbuchhandlung für Chemie.

Wir kaufen stets zu hohen Preisen in Serien und Einzelbänden:

Chemisches Centralblatt, [67]

Liebig's Annalen der Chemie,

Poggendorff- und Gilbert's Annalen der Physik und Chemie,

Chemiker-Zeitung,

Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft,

und alle anderen chemischen Zeitschriften. Alle Angebote finden umgehende Erledigung.

Leipzig

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H.

Verlag der **Weidmann'schen Buchhandlung** in **Berlin S.W. 68.**

Soeben erschien:

Das neue Technisch-Chemische Institut der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin

und die Feier seiner Eröffnung am 25. November 1905.

Von dem Direktor des Instituts Dr. Otto N. Witt,
Geheimer Regierungsrat und Professor.

Gr. 4. 16 Seiten Text und 13 Tafeln Abbildungen. 2 Mark.

Die Schrift enthält eine Beschreibung des neuen Technisch-Chemischen Instituts in Berlin, sowie den bei der Eröffnungsfeier von Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Otto N. Witt gehaltenen Vortrag über technisch-chemische Unterrichtslaboratorien und über die Nutzbarmachung des Luftstickstoffes.

Platin-Ankauf.

Platinabfälle, Crapons u. s. w.
Gr. M. 2,70, sofortige Kasse.

H. Mittrup,
[94] Düsseldorf, Kaiser Wilhelmstr. 27.



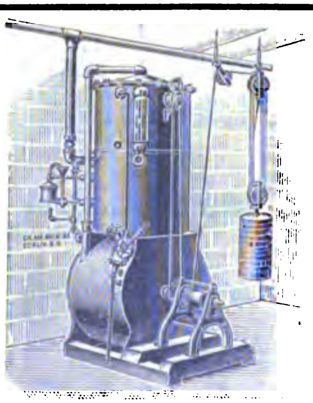
[49]

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Karlstr. 11.

Zu dem ermässigten Preise von **2 Mark** ist von uns zu beziehen:

Grundzüge der anorganischen und organischen Chemie,

als
Leitfaden und zu Repetitionen
für
Mediziner, Pharmazeuten, Chemiker
von
Dr. Hugo Amsel.
Ein Band von 351 Seiten in kl. Octav.



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. ***BERLIN NW.*** *Luisenstr. 58.*

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes [61]
Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.

Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D. R. G. M.

Viele andere Neuheiten!

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem Lab
APR 27 1906

Nr. 15. 1906. Bd. 1.
S. 1213—1308. 11. April.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Organische Chemie.

Physiologische Chemie.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. 11. April.

HARVARD COLLEGE LIBRARY APR 27 1906 CAMBRIDGE, MASS.

Apparate.

Albert Kahlert u. Josefine Pauline Mayer, *Heber mit Gummisaugball.* Der Saugball *e* (Fig. 37) ist mit einer Feder *h* umgeben, um seine Elastizität zu erhöhen und den Heber für das Abfüllen auch schwerer Fll. (SS. u. dergl.) geeignet zu machen. (DRP. 165202 vom 28/10. 1903. Hamburg. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 162—63. 15/12. 1905.) POHL.

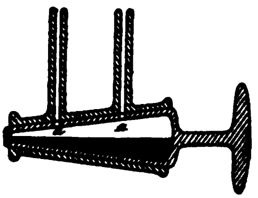


Fig. 37.

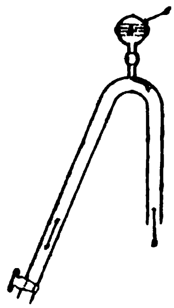


Fig. 38.

A. P. Chattock, *Über einen undurchlässigen Glashahn.* Es ist schwierig, mit Hilfe eines Glashahnes 2 Gase völlig voneinander zu trennen. Diesem Mifsstande sucht ein von MILNER konstruierter Hahn, der im Innern hohl ist und Quecksilber enthält, abzuhelfen. Eine einfachere Anordnung wird durch die beistehende Figur 38 erläutert; der schwarz gezeichnete Teil des Hohlraumes ist mit Quecksilber gefüllt. Selbst wenn infolge einer Undichtigkeit etwas Gas in das Innere des Hahnes eindringen kann, kann dieses nicht herausströmen, wenn die Öffnungen *a* sich unter dem Hg befinden. Der Hahn hat sich im Laboratorium des Vfs. bewährt. (Philos. Mag. [6] 11. 379—80. März. University College. Bristol.) SACKUR.

Kurt Arndt, *Die Eigenschaften von Magnesiageräten.* Vf untersuchte Tiegel, Platten, Stücke und Ringe aus Fe-haltiger und „chemisch reiner" Magnesia (von Gebr. SIEMENS & Co., Charlottenburg (I. und II.) und der k. Porzellanmanufaktur Berlin, III.) auf Zus., Porosität, Schwindung und Widerstandsfähigkeit gegen chem. Einflüsse (s. die umstehende Tabelle).

Nur unreine Magnesia schmilzt im Knallgasgebläse, Beimengungen von SiO_2, Fe_2O_3 u. CaO setzen den F. herab. Deshalb dürfen hoch zu erhitzende Magnesiagegenstände nicht mit Silikaten oder Kalk in Berührung sein; der F. liegt höher als der von Tonerde oder Kalk, vielleicht um 2500°. Vor dem Schmelzen ändert die Magnesia ihr Gefüge, indem sie kristallinisch wird. Spez. Gew. der kristallisierten Magnesia 3,20—3,23, der amorphen Magnesia nach Abzug des Porenraumes 3,35—3,36. Röhren oder Tiegel aus diesem hervorragenden Material können ohne Vorwärmung der Gebläseflamme ausgesetzt werden, sie springen nicht. Alkalien greifen die Magnesia nicht merklich an, von der erstarrenden Schmelze

	Probe I.	Probe II.	Probe III.
Farbe u. Gefüge	grau, feinkörnig mit winzigen Kristallen	gelb, nicht kristallinisch	weifs bis schwach gelblich, Aussehen wie schwach gebromtes Porzellan
Porosität, % des Gesamtvolumens	17%, grobe Poren oder Risse	20%, grofse Poren	38—39%, sehr feine Poren
Festigkeit	durch kräftige Hammerschläge zertrümmert; Bruchflächen marmorartig, wie Oberfläche	grofse Festigkeit gegen Schlag	bedeutend
Löslichkeit in HCl	widerstandsfähig gegen HCl	widerstandsfähig gegen HCl	gröfser als bei I. u. II.
Beimengungen	SiO_2 1,36%, Fe_2O_3 0,66%, Al_2O_3 0,57%, CaO 0,50%	SiO_2 1,27%, Fe_2O_3 0,35%, Al_2O_3 1,30%, CaO 0,50%	SiO_2 0,07—0,08%, Fe_2O_3 0,08%—Spur, Al_2O_3 0,22—0,46%
Schwindung im Lichtbogenofen	8%	10%, Masse wird kristallinisch	7%, schmilzt im elektr. Flammenbogen nur schwer

werden die Kristalle mürbe gemacht. Diaphragmen aus reiner Magnesia bleiben unter Umständen, bei denen Porzellan mechanisch u. chemisch rasch zerstört wird, intakt. (Chem.-Ztg. **30**. 211. 10/3. Charlottenburg.) Bloch.

Charles Nordmann, *Über die elektromotorischen Kräfte beim Kontakte zwischen Metallen und Flüssigkeiten und über eine Vervollkommnung des Ionographen.* Bei Verss. über seinen neuen Registrierapp. für Ionen in der Luft (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 430; C. **1905**. I. 845) beobachtete Vf. elektrometrisch, dafs der metallische Rezipient gegen die ausfliefsende Fl. eine bestimmte Potentialdifferenz annimmt, und dafs man auf diese Weise die zwischen Metall und Fl. auftretende elektromotorische Kraft sehr bequem und genau messen kann. Bei Benutzung des Registrierapp. mufs man die durch diese Potentialdifferenz bedingte Stellung der Nadel des Elektrometers als Nulllage betrachten. Da die Potentialdifferenz sich aber unter Umständen mit der Zeit ändert, ist es wünschenswert, die Angaben des App. unabhängig von ihr zu machen. Dies gelingt dadurch, dafs die Lsg., ehe sie in ein Rohr, welches mit dem Ionensammler und dem Elektrometer verbunden ist, tropfenweise passiert, durch einen Pt-Draht geerdet wird. Mit diesem App. wurden während 2 Monaten in Philippeville die Ionisationskurven der Luft photographisch aufgenommen (S. 208). (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 626—29. [12/3.].) Sackur.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Raphael Ed. Liesegang, *Geschichtete Strukturen.* Dem Vf. ist es gelungen, geschichtete Strukturen, wie sie bei B. amorpher Ndd. in Gallerten beobachtet worden sind (Z. f. anorg. Ch. **40**. 126; C. **1904**. II. 408) auch mit Kristallisationen zu erhalten. In einem Streifen 10%ig. Gelatine, mit 10%ig. $K_2Cr_2O_7$ getränkt, entstanden beim Trocknen, das von einer Seite her begann, Kristallisationszonen

von ca. 10 mm Breite, u. dann eine doppelt so breite Zone, die arm an Kristallen war. Auf Glasplatten, die von einer Seite anfangen zu trocknen, kann man dasselbe Phänomen beobachten. Ähnliche Erscheinungen hat Vf. auch in nicht kolloidalen Lsgg. beobachtet. Die Gelatinegallerte begünstigt anscheinend das Zustandekommen der Nd.-Schichtungen, indem sie das Zusammentreten neu entstandener Moleküle zu Komplexen verzögert (vergl. auch S. 1074). $Ag_2Cr_2O_7$ lagert sich in Gallerten leicht in Schichten, die Silberhaloide weniger leicht. Die ersteren lassen sich durch die der letzteren mit Hilfe chemischer Rk. substituieren. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 364—66. 3/3. [6/1.] Düsseldorf. Lab. d. Firma E. LIESEGANG.) MEUSSER.

J. J. Van Laar, *Die Gleichung einer idealen eutektischen Kurve in einem ternären System und ihre Benutzung zur Berechnung eines eventuellen Umwandlungspunktes zweier Isomeren neben Lösung.* Vf. diskutiert rein mathematisch Gleichgewichte in Systemen, wie sie BAKHUIS ROOZEBOOM u. ATEN (Z. f. physik. Ch. **53**. 449; C. **1905**. II. 1653) behandelt haben. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Z. f. physik. Ch. **55**. 64—70. 20/3. 1906. [Nov. 1905.] Hilversum.)
W. A. ROTH-Berlin.

G. Galeotti, *Gilt die Phasenregel auch für Kolloide?* Gegenüber einer Kritik, die V. HENRY (Z. f. physik. Ch. **51**. 31; C. **1905**. I. 916) geübt hat, stellt Vf. fest, daſs er in seiner Arbeit (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 492; C. **1904**. I. 677) lediglich die graphische Lsg. des Problems des chemischen Gleichgewichts bei der Ausfällung gewisser Proteïde durch die Einw. von Schwermetallen versucht habe, ohne dabei die Anwendbarkeit der Phasenregel in Betracht zu ziehen, der nach dem heutigen Stand der Forschung keine allgemeine Gültigkeit zukommt, und vor allem nicht für ein so kompliziertes System wie das vorliegende. Der Zustand einer Kolloidalphase wird nicht nur von den Verhältnissen der Massen der sie zusammensetzenden Bestandteile definiert, sondern hängt auch von der Oberflächenspannung und der elektrischen Beladung der Teilflächen ab, welche an der Zus. der Phase teilnehmen.

Weiter wendet sich Vf. gegen die Behauptung HENRYs (l. c.), daſs bei allen Fällen von Adsorption einer Substanz durch Kolloide ein Teil dieser Substanz irreversibel vom Kolloid gebunden wird. (Z. f. physik. Ch. **54**. 727—30. 13/3.)
LEIMBACH.

A. Schtschukarew, *Untersuchungen über den Zustand gasförmig-flüssig.* II. Mitteilung. Um seine theoretischen Betrachtungen (Z. f. physik. Ch. **44**. 548; C. **1903**. II. 649) weiterführen zu können, bestimmt Vf. die Kondensationswärme der überhitzten Dämpfe von *Isopentan* u. *Amylen* kalorimetrisch. Die Überhitzung der Dämpfe wird in einem Bad vorgenommen, das mit einer hochsd. Fl. gefüllt ist, der durch elektrische Heizung die für die Erhitzung des App. eben notwendige Wärme zugeführt wird. Als Kontrolle werden die Kondensationswärmen der überhitzten Dämpfe von *Äther* bestimmt u. in genügender Übereinstimmung mit den aus REGNAULTschen Zahlen berechneten gefunden. Als Mittelwert werden nach Abzug der äuſseren Arbeit für die Kondensationswärme Q' zwischen 100 und 22° 8200, zwischen 200 u. 22° 11670, zwischen 304 u. 22° 15290 kal. erhalten. Für *Isoamylen* wird $Q'_{100-22} = 10080$, $Q'_{208-22} = 10930$, $Q'_{306-22} = 14750$, für *Isopentan*, $Q'_{200-22} = 11480$, $Q'_{216-22} = 12140$, $Q'_{306-22} = 15730$ gefunden.

In Fortsetzung seiner früheren Unterss. bestimmt Vf. ferner mit einem etwas modifizierten App. die molekulare Gesamtwärme und die $\frac{a}{A}$-Werte für Ä., Isoamylen und Isopentan, die in einer Reihe von Tabellen zusammengestellt und an der Hand von Diagrammen (innere Energien als Ordinaten, Mol pro Liter als Abszissen) diskutiert werden. Aus der graphischen Darst. folgt, daſs die Isothermen

der inneren Energie nach der Abszissenachse zu gekrümmt sind, u. zwar auch bei Temperaturen oberhalb der kritischen. Die Kurven sind zur Abszissenachse zuerst konvex, bei höherer Temperatur aber konkav gekrümmt. Es gibt also für jeden Dampf eine bestimmte Temperatur, die VAN DER WAALSsche Temperatur, bei welcher die Kurve eine Gerade wird, der Dampf also genau der VAN DER WAALSschen Gleichung folgt. (Z. f. physik. Ch. **55**. 99—112. 20/3. 1906. [Sept. 1905.] Moskau. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Schtschukarew u. **Marie Tschuprowa**, *Untersuchungen über den Zustand gasförmig-flüssig.* III. Mitteilung. Gleiche Unterss. (cf. vorst. Ref.) werden mit Gemischen aus Isopentan und Äther vorgenommen, und zwar bei 235°, der VAN DER WAALSschen Temperatur für Äther. Dieser zeigt bei 235° tatsächlich eine genügende Konstanz der $\frac{a}{A}$-Werte, ebenso ein Gemisch von gleichen Molekülen der beiden Stoffe. Aus dem Vergleich der Expansionswärmen für gleiche Konzentration der Stoffe und des Gemisches ergibt sich, daſs dann die innere Energie des Gemisches ε gröſser ist als die Summe der ε-Gröſsen der Komponenten; also ist die Mischung der beiden Dämpfe mit einer Wärmeentwicklung verbunden. Wohl aber wird die innere Energie des Gemisches gleich der Summe der Energien der Komponenten, wenn das Volumen des Gemisches gleich ist der Summe der Volumina der Komponenten. Danach muſs also die Mischungswärme beider Dämpfe gleich sein der Summe ihrer Expansionswärmen in die gleichen Volumina. (Z. f. physik. Ch. **55**. 125—27. 20/3. 1906. [Sept. 1905.] Moskau. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

John Trowbridge, *Magnetisches Feld und kranzförmige Lichtströme.* Vf. beschreibt einige interessante Verss. über elektrische Entladungen in Vakuumröhren in einem starken magnetischen Felde, ferner über die Erzeugung von X-Strahlen, wenn Anode oder Kathode den Pol eines starken Elektromagneten bilden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 189—95. März.) SACKUR.

E. Rutherford, *Über einige Eigenschaften der α-Strahlen des Radiums.* (Physikalische Ztschr. **7**. 137—43. 1/3. — C. **1906**. I. 524.) SACKUR.

W. H. Bragg, *Die α-Strahlen des Radiums.* Vf. wendet sich ebenfalls (cf. vorsteh. Ref.) gegen BECQUEREL (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 485; C. **1905**. II. 1157) u. zeigt, daſs dessen Verss. sehr wohl mit der Annahme verträglich sind, daſs die Geschwindigkeit des α-Teilchens während seiner Bewegung abnimmt. (Physikalische Ztschr. **7**. 143—46. 1/3. 1906. [21/11. 1905.] Universität Adelaide.) SACKUR.

A. Debierne, *Über die Erscheinungen der Phosphoreszenz.* Unter Phosphoreszenz versteht man die Erscheinung, daſs manche Stoffe bei der Einw. gewisser Strahlungen leuchtend werden. Das von ihnen ausgehende Licht hängt von der Art ihrer Bestrahlung ab. Es ist jedoch nicht als Reflexion oder Zerstreuung des auffallenden Lichtes aufzufassen, besonders da es noch nach Entfernung der Strahlungsquelle fortdauert. Wirkt die primäre Strahlung lange ein, so färbt sich der phosphoreszierende Körper, je nach seiner Natur, braun, violett oder grün. Die gefärbten Körper besitzen eine neue Eigenschaft, nämlich die *Thermolumineszenz.* Wenn man sie bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt, entfärben sie sich unter Lichterscheinung u. nehmen ihren ursprünglichen Zustand wieder an. Man findet in der Natur gefärbte Mineralien, welche ebenfalls thermolumineszent sind u. nach ihrer Entfärbung durch z. B. Radiumstrahlen wieder gefärbt werden können. Diese Erscheinungen lassen sich folgendermaſsen einfach erklären: der phosphoreszenz-

fähige Körper wird durch die primäre Strahlung in eine zweite gefärbte Modifikation umgewandelt, und diese Umwandlung ist von einer Lichtausstrahlung begleitet, ebenso wie z. B. die langsame Oxydation des P. Der gefärbte Stoff ist instabil u. geht mit einer von der Temperatur und anderen Umständen abhängigen Geschwindigkeit ebenfalls unter Luminescenz in den ursprünglichen Zustand zurück. Das ausgestrahlte Licht ist daher kein Teil der von der primären Strahlungsquelle ausgehenden Energie, sondern von derjenigen, welche bei der Umwandlung frei wird. Die Phosphorescenz zeigt ebenso wie die Radioaktivität eine besondere Art von chemischen Veränderungen an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 568—71. [5/3.].)

SACKUR.

F. Flawitzki, *Gesetzmäßigkeiten der Wechselwirkung fester Stoffe in kryohydratischen Gemischen und eutektischen Legierungen.* (Ergänzung zu dem Ref. S. 313.) Die dort gegebenen Ausdrücke für molekulare Gefrierpunktserniedrigungen Δ_1, Δ_2, nehmen eine einfachere Gestalt an, wenn die Zus. des eutektischen Gemisches durch die Zahl der Molekeln der beiden Stoffe A_1, A_2 ausgedrückt wird, also $= M_2 + n_1 M_1$, resp. $M_1 + n_2 M_2$, wobei $n_2 = \frac{1}{n_1}$ ist. Dann sind $\frac{a_1}{a_2} = \frac{n_1 M_1}{M_2}$ und $\frac{a_2}{a_1} = \frac{n_2 M_2}{M_1}$, welche Werte, in die Gleichungen für Δ_1, Δ_2 eingesetzt, ergeben:

$$\Delta_1 = \frac{(t_1 - t_k) \cdot n_1 M_1}{100}, \qquad \Delta_2 = \frac{(t_2 - t_k) \cdot n_2 M_2}{100}.$$

Für manche Stoffpaare sind die auf solche Weise berechneten molekularen Depressionen einander gleich, also:

$$(t_1 - t_k) n_1 M_1 = (t_2 - t_k) n_2 M_2, \quad \text{woraus:} \quad \frac{t_1 - t_k}{t_2 - t_k} = \frac{n_2 M_2}{n_1 M_1}$$

folgt, d. h. die Erniedrigungen der FF. zweier Lösungsmittel sind umgekehrt proportional ihren chemischen Massen. Dies gilt für Stoffe von gleichem Polymerisationsgrade. Ist aber der Polymerisationsgrad verschieden, dann lautet obige Beziehung folgendermaßen: $p \cdot (t_1 - t_k) n_1 M_1 = q (t_2 - t_k) n_2 M_2$, wobei $\frac{p}{q}$ das Polymerisationsverhältnis angibt.

v. ZAWIDZKI.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer und **Fritz Braehmer**, *Die Umwandlung des Sauerstoffes in Ozon bei hoher Temperatur und die Stickstoffoxydation.* Ozon muſs ebenso wie Stickoxyd und Wasserstoffsuperoxyd sich nach der Theorie bei hoher Temperatur bilden u. immer beständiger werden. Für das Stickoxyd (vergl. BRODE, Oxydation des Stickstoffs etc., Halle **1905**; NERNST, Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1904**. 261; C. **1904**. II. 1368) u. H_2O_2 (M. TRAUBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1890; ENGLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1109; C. **1900**. I. 1154; NERNST, Z. f. physik. Ch. **46**. 721; C. **1904**. I. 495; NERNST, Z. f. Elektrochem. **11**. 710; C. **1905**. II. 1620) stimmen Theorie und Experiment qualitativ und im ersteren Falle auch quantitativ überein. Die B. des Ozons bei hoher Temperatur ist bisher nicht nachgewiesen (vergl. dazu CLEMENT, Ann. der Physik **14**. 334; C. **1904**. II. 79). Die bisher üblichen Versuchsanordnungen waren für den Nachweis des bei hoher Temperatur entstandenen Ozons nicht geeignet, da es sich infolge seiner hohen Zerfallsgeschwindigkeit zers., ehe es auf Zimmertemperatur abgekühlt war. Die Ozonbildung, welche CLEMENT (l. c.) am elektrischen Funken und BRODE (Z. f. Elektrochem. **11**. 754; C. **1905**. II.

1656) am Hochspannlichtbogen beobachtete, kann auch auf die Wrkg. des ultravioletten Lichtes zurückgeführt werden. Die Gewinnung von O_3 durch Erhitzen von Sauerstoff mufs möglich sein, wenn man den fast momentanen Ozonzerfall durch hinreichende Abkühlung des erhitzten Gases verhindert. Die Vff. haben daher die Erhitzung des Sauerstoffs durch verschiedene Wärmequellen in fl. Sauerstoff oder fl. Luft unter gleichzeitiger Kühlung vorgenommen, wobei sich O_3 in dem verflüssigten Gase lösen und dann bequem nachgewiesen werden kann.

Die Vff. haben zunächst einige Verbrennungsvorgänge in fl. Luft untersucht. Wasserstoff, der aus einem mit Quarzwandstück versehenen Glasrohr ausströmte, wurde entzündet und in einem weiten Reagensglase, das durch Einstellen in ein mit fl. Luft gefülltes, nicht versilbertes Dewargefäfs gekühlt wurde, in fl. Luft verbrannt. Der Vers. wurde unterbrochen, kurz bevor die Flamme aus der fl. Luft herausschlug. Die im Reagensglas zurückbleibende Fl. wurde filtriert. Der Rückstand roch nach Stickstoffoxyd und färbte Tetrabasenpapier (ARNOLD u. MENZEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1324; C. **1902**. I. 1149) strohgelb. In dem Filtrate wurde Ozon nach dem Absieden der fl. Luft durch seinen Geruch, seine blaue Farbe und die Violettfärbung des Tetrabasenpapiers nachgewiesen. — Beim Verbrennen von CO, Acetylen, Schwefel, Kohle und Holz wurden neben den spezifischen Verbrennungsprodd. CO_2, bezw. SO_2 stets salpetrige S. und Ozon erhalten; H_2S gab nur Ozon. — Bei der Verbrennung von H in fl. Sauerstoff, der durch Elektrolyse aus 15%ig. NaOH mit Nickelelektroden (Apparatur s. Original) u. Abkühlen des Gases durch fl. Luft gewonnen wurde, bildet sich nur Ozon, kein Stickoxyd oder H_2O_2.

Bei ihren weiteren Verss. benutzten die Vff. als Wärmequelle den elektrischen Strom und als Heizkörper Platindrähte u. NERNSTsche Glühkörper. Wurden diese in fl. Luft oder fl. Sauerstoff, die gleichzeitig durch fl. Luft gekühlt wurden, zur Weifsglut erhitzt, so konnte in der zurückbleibenden Fl. stets nur Ozon nachgewiesen werden. Die Vff. beschreiben dann einen App. (Näheres s. Original), der es ihnen gestattete, in von aufsen gekühlter fl. Luft einen Lichtbogen zu erzeugen. Bei diesem Vers. wurde neben Ozon auch Stickoxyd erhalten. Die B. der Stickoxyde in letzterem Falle ist thermischen Ursprunges, während das Ozon auch durch Wrkg. des ultravioletten Lichts entstanden sein kann.

Wird ein NERNSTscher Glühkörper, der sich in einem auf 10 mm Druck luftleer gepumpten Quarzgefäfs befindet, zum Glühen erhitzt u. das Gefäfs in fl. Luft getaucht, so findet eine Ozonbildung nicht statt. Hieraus ergibt sich der thermische Charakter der oben beschriebenen Ozonbildung.

Aus den Verss. ergibt sich, dafs Ozon, wie es die Theorie verlangt, im erhitzten Sauerstoff sich bildet und durch rasches Abkühlen teilweise erhalten bleibt. Die Stickoxydbildung ist auf die höhere Temperatur des Lichtbogens und der Wasserstoffflamme im Vergleich zum glühenden Platin oder NERNSTschen Glühkörper zurückzuführen. Für die B. von H_2O_2 sind die innegehaltenen Versuchsbedingungen nicht geeignet.

Durch quantitative Best. der am NERNSTschen Glühkörper in fl. Sauerstoff zu verschiedenen Zeiten gebildeten Ozonmengen wurde festgestellt, dafs der Ozongehalt nicht proportional der Zeit, sondern langsamer wächst; wahrscheinlich tritt ein Gleichgewichtszustand ein, bevor die Ozonkonzentration 2% erreicht hat. Die Bedeutung des schliefslichen stationären Zustandes läfst mehrere Auffassungen zu, die die Vff. diskutieren. — Die nahezu 1%ig., von den Vff. dargestellte Ozonlsg. zeigt, dafs die Ausnutzung der elektrischen Energie in Form ihrer Wärmewrkg. (am NERNSTschen Glühkörper) von annähernd derselben Gröfsenordnung ist wie bei der stillen elektrischen Entladung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 940—68. 4/3. [27/2.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Fr. Hoffmann u. **R. Rothe**, *Über eine Zustandsänderung des flüssigen Schwefels.* Geschmolzener Schwefel geht bei ca. 160° aus dem dünnflüssigen in einen zähflüssigen Zustand über. Der Übergang erfolgt mitunter plötzlich und ist mit einer scharfen Änderung des Temperaturverlaufes verbunden. Beim Abkühlen zerfällt die Fl. in zwei durch einen Meniskus scharf getrennte Teile, bei steigender Temperatur nicht. Der Fall ist das erste Beispiel zweier koexistenter fl. Phasen eines unabhängigen Bestandteiles. Doch ist die Analogie mit einem gewöhnlichen Umwandlungspunkte nicht vollkommen. Bei langsamer Temperaturänderung wird die Phasentrennung nämlich undeutlicher, und findet unter Umständen keine Trennung u. keine thermische Unregelmäfsigkeit statt. Die Vff. arbeiten mit einem Registriergalvanometer von SIEMENS & HALSKE (Empfindlichkeit bei ca. 150° u. Benutzung eines Cu-Konstantan-Thermoelementes 1 mm pro 0,4°). Ein mit dem S u. ein mit einer ganz gleichmäfsig sich abkühlenden Substanz gefülltes Rohr in einem Thermostaten enthalten die beiden Lötstellen. Bei steigender Temperatur markieren sich der Umwandlungspunkt, der F. und der bei ca. 160° gelegene Punkt; bei sinkender nur die beiden letzteren. Der ausgezeichnete Punkt wird — wieder thermoelektrisch — bei steigender Temperatur zu 160,6, bei fallender zu 159,3° gefunden; Mittel 160,0°. Rühren hebt den Temperatursprung gänzlich auf. Doch ist es ausgeschlossen, dafs die B. eines Meniskus nur auf mechanischen Ursachen, wie Strömung oder dgl. beruht. Möglicherweise liegen im fl. S zwei in Viskosität u. Farbe verschiedene Polymere vor, die, wenn sie im Gleichgewicht miteinander stehen, vollständig mischbar sind; im labilen Zustand, d. h., wenn die Rk. träger verläuft als der Temperaturgang, sind sie es vielleicht nicht. Auch kann man annehmen, dafs von einem gewissen Temperaturgange an die Lösungsgeschwindigkeit kleiner ist als die Umwandlungsgeschwindigkeit. Im ersteren Falle mufs die betreffende Temperatur in unmittelbarer Nähe des kritischen Lösungspunktes beider Polymeren liegen, wofür der minimale Unterschied in der Farbe der beiden Schichten spricht. (Z. f. physik. Ch. 55. 113—24. 20/3. 1906. [Dez. 1905.] Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt. Abt. II.) W. A. ROTH-Berlin.

Oechsner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis des Selenigsäureanhydrids.* D.D. wss. SeO_2-Lsgg.: $D^{15,1}$. der 1%ig. Lsg. 0,9923, $D^{15,3}$. der 2%ig. Lsg. 1,0068, D^{13}. der 3%ig. Lsg. 1,0200, D^{13}. der 4%ig. Lsg. 1,0302, $D^{14,5}$. der 5%ig. Lsg. 1,0346, $D^{14,8}$. der 6%ig. Lsg. 1,0402, $D^{14,1}$. der 7%ig. Lsg. 1,0535, D^{15}. der 8%ig. Lsg. 1,0571, $D^{15,6}$. der 9%ig. Lsg. 1,0719, $D^{15,3}$. der 10%ig. Lsg. 1,0743. — 1 Tl. SeO_2 ist bei 14° in 2,6 Tln., bei 15,6° in 2,54 Tln., bei 11,3° in 2,67 Tln. W. l.; die wss. Lsgg. scheiden langsam im diffusen Licht, rasch im Sonnenlicht amorphes, braunrotes, bei gewöhnlicher Temperatur in CS_2 unl. Se ab. 1 Tl. SeO_2 ist bei 14° in 9,84 Tln. 93%ig. A., bei 11,8° in 15 Tln. reinem Holzgeist, Kp. 65—66°, bei 15,3° in 23 Tln. rohem Aceton, bei 12,9° in 90 Tln. Eg. l.; im Methylalkohol des Handels ist SeO_2 bedeutend schwerer l. — Beim Erwärmen mit einem geringen Überschufs von farbloser HNO_3 erfolgt B. von Selensäure:

$$SeO_2 + 2HNO_3 = H_2SeO_4 + N_2O_4$$

Beim Erhitzen eines Gemisches von 1 Tl. SeO_2 und 1,5 Tln. konz. H_2SO_4 bis zum Kp. der letzteren entsteht als Hauptprod. Seleniumsulfoxyd, $SeSO_3$, daneben etwas H_2Se und amorphes, rotbraunes Se. PCl_5 bildet beim Erwärmen Phosphoroxychlorid und Seleniumtetrachlorid: $SeO_2 + 2PCl_5 = SeCl_4 + 2POCl_3$, PCl_3 bei 120° Phosphoroxychlorid u. amorphes, braunrotes, bei gewöhnlicher Temperatur in CS_2 unl. Se: $SeO_2 + 2PCl_3 = Se + 2POCl_3$. Beim Erhitzen von Hydrazin- oder Hydroxylaminchlorhydrat mit überschüssigem SeO_2 entwickelt sich N, zusammen

mit amorphem, rotbraunem Se, während schwarzes, amorphes, in reinem CS_2 unl. Se zurückbleibt:

$$SeO_2 + N_2H_4 = 2H_2O + 2N + Se; \quad SeO_2 + 4NH_3OH = 4N + 6H_2O + Se.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 571—73. [5/3.*].) DÜSTERBEHN.

W. Oechsner de Coninck und **Chauvenet**, *Wirkung einiger organischer reduzierender Mittel auf selenige Säure.* Organische Mittel, wie Formaldehyd, Paraldehyd, Lävulose, reduzieren selenige S. zu einer Varietät roten, amorphen, bei Zimmertemperatur in CS_2 unl. Selens, das sich gegen 100° teilweise in schwarzes Selen verwandelt. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 51—52. 6/1.* 1906. [20/12. 1905.] Montpellier. Inst. de chimie de l'Univ.) LEIMBACH.

V. Bernard, *Eine leichte Darstellungsweise von reiner Chlorsäure; ihre Verwendung in der Analyse, Anwendung bei der Bestimmung des Zinns in Bronzen und im Messing.* Man löst 800 g reines baO_3Cl in 1700 ccm h. dest. W. filtriert die Lsg. in einen 3 l-Kolben und fügt nach dem Erkalten 343 g reine H_2SO_4 von 66° unter Kühlung in kleinen Portionen hinzu, damit die B. von Überchlorsäure vermieden wird, und filtriert. Man erhält auf diese Weise 1750 ccm ClO_3H, nahezu farblos und nur geringe Mengen H_2SO_4 enthaltend (D^{20}. 1,11). ClO_3H zersetzt sich mit HCl ohne Rückstand u. wurde vom Vf. zur Vereinfachung von M. HOLLARDs elektrolytischer Bestimmungsmethode des Zinns in Bronzen u. im Messing verwandt.

Vf. vermeidet die bisher durch den Zusatz des ClO_3K leicht eintretenden, Verluste bringenden Explosionen, indem er das Filter durchsticht, das darauf befindliche Schwefelzinn mittels Spritzflasche direkt in das Elektrolysierungsgefäfs spült, den Rest auf dem Filter mit einigen Tropfen ClO_3H und HCl nachspült und das dann im Gefäfs befindliche mit ca. 10 ccm ClO_3H u. 35 ccm HCl völlig löst, wobei kein Rückstand von S bleibt. Nachdem durch kurzes Aufkochen das Cl vertrieben u. 30 g Ammoniumoxalat hinzugefügt sind, wird elektrolysiert. Zeitersparnis 6 bis 8 Stunden. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 81—82. 15/3. [März.] Analyt. Lab. der Fabrik Dion-Bouton.) POHL.

Paul Lebeau, *Über eine neue Verbindung: das Bromfluorid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 148—51. 5/3. — C. **1906**. I. 317.) DÜSTERBEHN.

O. Sackur, *Die anodische Auflösung von Wasserstoff und seine Passivität.* Nach NERNST und MERRIAM (Z. f. physik. Ch. **53**. 235; C. **1905**. II. 1213; vgl. auch MERRIAM, Dissertation, Göttingen **1906**) läfst sich der Reststrom bei Ggw. eines Depolarisators, z. B. Jod, aus dessen Diffusionsgeschwindigkeit berechnen. Dies ist jedoch nicht möglich bei der Kette $Pt_{\text{bel. mit } H_2} \mid H_2SO_4 \mid Pt_{\text{bel. mit } H_2}$. Unterhalb der Zersetzungsspannung ist der Reststrom nicht konstant und durch die Diffusionsgeschwindigkeit des H_2 in der Lsg. gegeben, sondern er steigt mit wachsender Spannung zunächst bis zu einem Maximum bei etwa 0,7 Volt und sinkt zwischen 1 und 1,5 Volt auf einen sehr kleinen Wert. Vf. hat diesen Befund MERRIAMs durch dieselbe Versuchsanordnung bestätigt. Als Anode diente ein kleiner rotierender Pt-Draht oder -Blech, als Kathode ein grofses platiniertes Blech. Durch die Lsg. wurde ständig H_2 geleitet. Nach Einschaltung einer konstanten Spannung sinkt die Stromstärke mit der Zeit, und zwar um so rascher, je gröfser die Spannung ist; daher wurden die Ablesungen in jeder Versuchsreihe gleiche Zeiten nach Einschaltung der Spannung vorgenommen. Wurde die Lsg. nicht gerührt, so war die Stromkurve der Diffusionstheorie gemäfs von 0,1—1,0 Volt konstant, sank jedoch dann auf den niedrigen Wert, der auch durch heftiges Rühren

nicht vergröfsert wurde. Auch an platiniertem Pt ist die Reststromstärke beträchtlich kleiner, als aus dem Diffusionskoeffizienten des H_2 berechnet wird; der Abfall bei der anodischen Polarisation ist auch hier vorhanden, aber nicht so ausgeprägt wie am blanken Pt. In HCl ist die Stromstärke gröfser als in H_2SO_4 und NaOH.

Alle diese Verss. beweisen, dafs die Oxydation des H_2 an der Anode ein gegen seine Diffusion langsam verlaufender Vorgang ist, und dafs seine Geschwindigkeit, die unmittelbar durch die Stromstärke gemessen wird, durch anodische Polarisation verlangsamt wird. Für jede elektrolytische Zelle gilt die Gleichung: $I = \frac{E - E'}{W}$; direkte Widerstandsbestst. zeigen, dafs sich W nicht ändert, dafs also der Stromsturz nicht durch das Auftreten eines schlecht leitenden Oxyds zu erklären ist. Das Sinken von I mufs also durch die Annahme eines edlen Potentials seitens des H_2 an der Anode erklärt werden, d. h. der H_2 verhält sich bei *seiner anodischen Auflösung passiv.* Diese Passivität des H_2 wird am einfachsten durch die Theorie des Vfs. (Z. f. Elektroch. **10**. 841; C. **1904**. II. 1589) erklärt, dafs die Oxydation des H_2, d. h. der Vorgang $H_2 \longrightarrow 2H$; auf seiner Rk. mit den entladenen Anionen infolge der katalytischen Wirksamkeit des Anodenmetalls beruht. Durch die Annahme, dafs diese katalytische Wirkung des Platins durch Beladung mit Sauerstoff vermindert wird, werden alle beobachteten Einflüsse der Spannung und der Zeit erklärt.

Diese Annahme wurde folgendermafsen experimentell bestätigt: In einem Knallgasvoltameter wurde aus NaOH an 2 kleinen Pt-Oberflächen durch einen genau abgemessenen Strom Knallgas entwickelt. Das entweichende Gas passierte ein in die Lsg. gehängtes mantelförmig aufgerolltes, platiniertes Pt-Blech von 60 qcm Oberfläche. Tritt an diesem eine katalytische Vereinigung ein, so ist die entwickelte Menge Knallgas geringer, als sie nach dem FARADAYschen Gesetz aus der Stromintensität berechnet wird. Es ergab sich, dafs in der Stunde etwa 10 ccm Knallgas sich vereinigten, wenn das katalysierende Blech mit der Kathode verbunden war, dagegen nur 1—2 ccm, wenn es mit der Anode verbunden war. Diese Steigerung, bezw. Minderung der katalytischen Fähigkeit dauerte noch viele Stunden nach, auch wenn das katalysierende Blech sich in stromlosem Zustande befand. Daraus folgt, dafs nur das mit H_2 beladene Platin die Vereinigung von H_2 und O_2 stark zu katalysieren vermag. In Übereinstimmung hiermit wird die kathodische Reduktion von Sauerstoff am blanken Pt durch Beladung der Elektrode mit Wasserstoff beschleunigt. (Z. f. physik. Ch. **54**. 641—64. 13/3. Berlin. Phys.-chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

D. Strömholm, *Studien über amorphe Fällungen. I. Teilweises Mitreifsen zweiwertiger Basen beim Ausfällen von Aluminiumhydroxyd und Chromhydroxyd.* Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes leitet Vf. die Kriterien dafür ab, ob der Nd. aus einer chemischen Verb. (z. B. einem Aluminat) oder einer Adsorption besteht. Im ersten Falle mufs die Zus. des Nd. oder die Konzentration des in Lsg. befindlichen, nicht dissociierten Hydroxyds konstant sein. Existiert hingegen nur eine feste Phase mit wechselnder Zus., so mufs die Konzentration des zweiwertigen Hydroxyds im Nd. zur $x$ten Potenz in einem konstanten Verhältnis zur Konzentration desselben Hydroxyds in der Lsg. stehen. — Lsgg. von $AlCl_3$ (bezw. $CrCl_3$), NH_4Cl, Ca (bezw. Mg oder Ba), Cl_2 u. Ammoniaklsgg. von verschiedenen Konzentrationen werden gemischt und zu verschiedenen Zeiten analysiert. Die Zus. des Nd. wird aus der Zus. der Lsg. berechnet. Die Einzelheiten der Berechnung lassen sich nicht kurz wiedergeben. Das violette Chromhydroxyd hat ein weit höheres Lösungsvermögen für Mg als das grüne. Verwendet man $MgSO_4$ statt $MgCl_2$, so schliefst das grüne Chromoxyd viel weniger Mg ein, während beim $Al(OH)_3$ kein

Unterschied bemerkbar ist. In keinem der untersuchten Fälle existiert eine chem. Verb. zwischen drei- u. zweiwertigem Hydroxyd; stets bilden sich nur Adsorptionen. Der Exponent ist in jeder Versuchsreihe ziemlich konstant, meist 3, seltener 5—6. Dabei ist die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes ($CMe^{II}[COH]^{3} = kCMe^{II}[OH]^{3}$) vorausgesetzt. (Arkiv för Kemi **2**. Heft II. Nr. 9. 1—13. 5/8. [7/6.*] 1905.)
W. A. ROTH-Berlin.

D. Strömholm, *Studien über amorphe Fällungen. II. Über basische Salze zweiwertiger Metalloxyde.* Nach der vorstehend referierten Arbeit war es von vornherein wenig wahrscheinlich, dafs die basischen Carbonate von Pb, Cu, Zn, Ni eine bestimmte Zus. haben. Vf. mischt Schwermetallsalzlsgg. mit Gemischen von NaOH, Na_2CO_3 und $NaHCO_3$-Lsgg. u. analysiert die Lsgg., wenn Gleichgewicht eingetreten ist. Beim Ni stellt sich das Gleichgewicht am langsamsten her. In stark kohlensäurehaltigen Lsgg. bleibt etwas Cu, Ni und Zn in Lsg. Die Zus. der Ndd. wird berechnet; wäscht man die Ndd. aus und analysiert sie, so ändern sie ihre Zus. Die Zus. von Lsg. und Nd. ändert sich nicht kontinuierlich, doch treten deutliche, sprungweise Änderungen, die die B. verschiedener chemischer Verbb. anzeigen würden, nicht auf. — Beim Pb läfst sich ein basisches Carbonat, $5PbO,3CO_2$, nachweisen, das neben Lsgg. mit verschiedenem CO_2-Gehalt koexistiert; aufserdem existiert $3PbO,2CO_2$. Mit schwachen CO_2-Lsgg. steht reines $Pb(OH)_2$, mit starken reines $PbCO_3$ im Gleichgewicht. Dazwischen liegen Gemische je zweier Bodenkörper. Beim Cu lassen sich keine bestimmten Formeln angeben. Beim Zn ist ein Salz $5ZnO,2CO_2$ mit Lsgg. von verschiedenem CO_2-Gehalt im Gleichgewicht. Beim Ni existiert vielleicht $3NiO,CO_2$, die Farbe des Nd. ändert sich stark mit dem CO_2-Gehalt.

Bildet Kohlensäure basische Salze von bestimmter Zus., so ist die Wahrscheinlichkeit bei stärkeren SS. gröfser. Ein Salz $4CuO,SO_4$ existiert, ferner $4CuO,N_2O_5$, $4ZnO,SO_3$, $6NiO,SO_3$, $6CoO,SO_3$. Alle diese amorphen, basischen Salze sind wohl definierte chemische Individuen. (Arkiv för Kemi **2**. Heft II. Nr. 16. 1—13. 3/2. 1906. [16/12.* 1905].)
W. A. ROTH-Berlin.

A. Atterberg, *Die Borate der Alkalimetalle und des Ammoniums.* Aus einer Mitteilung FR. AUERBACHs (Z. f. anorg. Ch. **37**. 353; C. **1904**. I. 147) hat Vf. ersehen, dafs seine Unterss. über Pentaborate, deren Existenz in Lsg. AUERBACH bewiesen hat, nicht genügend bekannt geworden sind. Deswegen werden die Resultate hier nochmals zusammengestellt. Veranlassung zu der Darst. der Salze hatte eine eigentümliche Beobachtung an dem Sulfat, Selenit, Succinat des Berylliums und der bestehenden basischen Salze gegeben. — *Kaliummonoborat*, $K_2O \cdot B_2O_3 + 3H_2O$, sll., bei anfangender Weifsglut schm., beim Erkalten in langen Kristallen erstarrend, absorbiert beim Schmelzen Gase (s. GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorg. Chem., 6. Aufl., Bd. II, Abt. 1, S. 919—21, auch für die folgenden Salze). — *Kaliumdiborat*, $K_2O \cdot 2B_2O_3 + 4H_2O$, sechsseitige Prismen. — $K_2O \cdot 2B_2O_3 + 5^1/_2H_2O$, hexagonale Prismen, die fast tafelförmig erscheinen. — $K_2O \cdot 2B_2O_3 + 6H_2O$, kurze, monokline Prismen mit vorherrschenden Basalflächen, mit orthodiagonalen Planparen u. orthodiagonalen Domaflächen kombiniert. Das Salz verliert bei 75°, 100° je 2, bei 200° das 5. Mol. W., das letzte langsam ebenfalls bei 200°. — *Kaliumpentaborat*, $K_2O \cdot 5B_2O_3 + 8H_2O$, in k. W. wl., in h. ll., kristallisiert in rhombischen Oktaedern. Bei 80° geht noch kein W. weg, bei 100° 6 Mol. schnell, das 7. langsam, bei 200° bleibt noch 1 Mol. W. rückständig. Andere K-Borate existieren nicht. — *Natriummonoborat*, $Na_2O \cdot B_2O_3 + 4^1/_2H_2O$, abgestumpfte Prismen. — $Na_2O \cdot B_2O_3 + 5^1/_2H_2O$, langgestreckte Prismen. — $Na_2O \cdot B_2O_3 + 8H_2O$, schräge Parallepipeden. Alle diese Salze schmelzen beim Erhitzen im Kristallwasser und blähen sich auf. Bei Weifsglut schmelzen sie wieder und erstarren dann zu

Kristallnadeln. — *Natriumdiborat*, $Na_2O \cdot 2B_2O_3 + 5H_2O$. — $Na_2O \cdot 2B_2O_3 + 10H_2O$. — *Natriumpentaborat*, $Na_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 10H_2O$, ist nicht ganz leicht rein darzustellen, weil es anscheinend durch W. zers. wird, bildet abgestumpfte Kristallprismen, verliert bei 80° 6 Mol. W., dann langsam noch 2, über 200° das letzte. — *Ammoniumpentaborat*, $(H_4N)_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$, rhombische Doppelpyramiden mit Zwillingen und Vierlingen wie das K-Salz. — Über die Ba-Borate vergl. GMELIN-KRAUT u. das Original. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 367—73. 3/3. [20/1.] Kalmar [Schweden]. Chem. Versuchsstation.) MEUSSER.

A. Duboin, *Über die Calcium- und Strontiumjodmerkurate.* Beim langsamen Verdunsten einer Lsg. von der Zus.: 3,97% Ca, 21,84% Hg, 52,80% J, 21,39% W., bezw. 3,97% Ca, 21,57% Hg, 52,80% J, 21,66% W. an der Luft scheiden sich bis zu 5 cm lange, durchsichtige Nadeln von der Formel $CaJ_2 \cdot HgJ_2 \cdot 8H_2O$ und der D^0. 3,25 ab. — Zur Darst. des korrespondierenden Sr-Salzes, $SrJ_2 \cdot HgJ_2 \cdot 8H_2O$, verwendet man eine Fl. von der Zus. $SrJ_2 \cdot 1{,}24HgJ_2 \cdot 18{,}09H_2O$, $D^{16,5}$. 2,5. — Bei gelinder Abkühlung scheidet die letztere Fl. neben HgJ_2 kleine Kristalle von der Formel $SrJ_2 \cdot 5HgJ_2 \cdot 8H_2O$, bei starker Abkühlung eine geringe Menge schillernder Blättchen von der gleichen Zus., D^0. 4,66, ab. Durch Sättigen der erwähnten Fl. mit HgJ_2 bei 70° und Erkaltenlassen der Lsg. erhält man die gleichen Kristalle in größerer Menge. — Ein zweites Strontiumjodmerkurat kristallisiert beim langsamen Verdunsten einer Lsg. von der Zus.: 7,85% Sr, 21,22% Hg, 50,44% J, 20,49% W. aus; die sich zuerst abscheidenden Kristalle, D^0. 3,36, sind ziemlich durchsichtig, die zweite Kristallisation, D^0. 3,29, besteht aus sehr langen Prismen, die letzte, D^0. 3,22, aus sehr spitzen Nadeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 573—74. [5/3.*].) DÜSTERBEHN.

M. Levi-Malvano, *Die Hydrate des Berylliumsulfats.* (Z. f. anorg. Ch. **48**. 446—56. 19/3. [3/2.] Rom. Chem. Univ.-Lab.; Berlin. Wissenschaftl.-chem. Lab. — C. **1906**. I. 321.) BLOCH.

Mario Esposito, *Beiträge zur Chemie der seltenen Erden.* 1. Teil. Vf. vergleicht die zur Trennung der seltenen Erden angegebenen Methoden. Die alte Methode von WATTS (Quart. Journ. Chem. Soc. **2**. 131) liefert ein *Cerium*, das noch starkes „Didym"-Absorptionsspektrum zeigt und wahrscheinlich auch Lanthan enthält. BRAUNERS Methode (J. Chem. Soc. London **43**. 278; **47**. 879) gibt recht gute Resultate, doch bleibt etwas Cerium in Lsg. POPPS Methode (LIEBIGS Ann. **131**. 360) gibt gute Resultate, ist aber für große Quantitäten unbequem. Dasselbe gilt für das Verf. von MOSANDER (POGGENDORFFS Ann. **60**. 297). Das für die meisten Fälle beste Verf. ist folgende Modifikation des von DEBRAY (C. r. d. l'Acad. des sciences **96**. 928) angegebenen. Die trockenen Oxalate werden mit sd. konz. HNO_3 zers. und die durch Abdampfen gewonnenen wasserfreien Nitrate mit $2^1/_2$ Tln. Natriumnitrat geschmolzen. Die gepulverte Schmelze wird mit w. HNO_3-haltigem W. behandelt. Das unl. gelbe Ceroxyd wird gesammelt u. mit Ammoniumnitratlsg. nachgewaschen. Das Filtrat wird nochmals abgedampft, geschmolzen u. in gleicher Weise behandelt. Lanthan u. „Didym" werden dann durch fraktionierte Kristallisation der Oxalate aus starker HNO_3-Lsg. getrennt.

Sehr reines Cerium erhält man auch nach folgender Methode. Die Lsg. der Nitrate wird mit NaOH gefällt und die durch Dekantieren mit h. W. gewaschenen Hydrate mit einer w. wss. Lsg. von Chromsäure mehrere Tage behandelt. Der so erhaltene schwere gelblichweiße Nd. liefert beim Glühen Ceriumsesquioxyd als weißes Pulver, das ll. in sd. HCl ist. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 20—22. 29/1.) POSNER.

F. A. H. Schreinemakers, *Die Alkalichromate*. (Kurzes Ref. nach Chemisch Weekblad s. C. **1905**. II. 1066. 1067. 1486.) Nachzutragen ist: Um im ternären System die festen Salze zu analysieren, ohne sie (was sehr schwierig ist) vollständig von der Mutterlauge zu trennen, kann man das Dreiecksdiagramm folgendermafsen verwenden. Verbindet man die Punkte, die die Lösung und den Rest (fester Stoff mit anhaftender Mutterlauge) darstellen, durch gerade Linien, die als Konjugationslinien bezeichnet werden, so liegt im Schnittpunkt derselben der Punkt, der die Zus. des festen Salzes darstellt. Sind für diese Zus. nur einige stöchiometrische Verhältnisse möglich, so genügt eine einzige Konjugationslinie. Statt der graphischen Darst. kann man zur Best. des Schnittpunktes auch eine Gleichung benutzen, die Vf. ableitet.

Natriumchromate. MYLIUS und FUNK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 3686; C. **1901**. I. 297) haben die Verbb. Na_2CrO_4, $Na_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_3O_{10}$, $Na_2Cr_4O_{13}$, sowie das von ihnen dargestellte $Na_4CrO_5 \cdot 13H_2O$ untersucht. Bei den Verss. des Vfs. war die Temperatur 30°. Als Bodenkörper fungierten nacheinander das Monochromat, das MYLIUS-FUNKsche Salz, ferner $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$, Bichromat, Trichromat, Tetrachromat und Chromsäure. Das Tetranatriumchromat, Na_4CrO_5, ist unzersetzt in W. l., und zwar zu 41,3%, während für die Löslichkeit von Monochromat in guter Übereinstimmung mit bisherigen Angaben 46,627% erhalten werden. Eigentümlich ist, dafs sich zuerst Monochromat bildet, das erst bei weiterem Zusatz von CrO_3 in das Salz mit weniger CrO_3, nämlich in $Na_4CrO_5 \cdot 13H_2O$, umgewandelt wird, das seinerseits wieder durch Zusatz von Natriumhydroxyd in Monochromat übergeführt wird. Auch dieses Verhalten wird an der Hand des Diagramms gedeutet.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dafs die Löslichkeit von CrO_3 durch Zusatz von allen Alkalien erhöht wird. Das Existenzgebiet des festen CrO_3 ist aber bei Zusatz von KOH oder Ammoniak klein, bei Zusatz von NaOH oder LiOH wird es viel gröfser. — Aus den gesättigten Lsgg. der Monochromate des Li, K und Ammoniums kann Ausscheidung des Bichromats stattfinden, bei der Lsg. des Natriummonochromats nie. (Z. f. physik. Ch. **55**. 71—98. 20/3. 1906. [Okt. 1905.] Leyden. Anorg.-Chem. Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

Prafulla Chandra Rây, *Fischers Salz und seine Zersetzung durch Hitze*. FISCHERs Salz hat anscheinend die Zus. $Co_2(NO_2)_6, 6KNO_2, 3H_2O$. Es ist jedoch stets mit Spuren eines Kobaltoxyds verunreinigt. Auch nach der Methode von ROSENHEIM und KOPPEL entsteht kein reineres Prod. Erhitzt man das Salz im Vakuum, so zers. es sich nach folgender Gleichung:

$$Co_2(NO_2)_6, 6KNO_2, 3H_2O = Co_2O_3 + 6NO + 3KNO_3 + 3KNO_2 + 3H_2O.$$

Hierauf gründet sich eine genaue u. bequeme Methode zur Analyse der Verb. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 40—41. 9/2. Ausführliches Referat nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

H. Pécheux, *Natur der Zersetzung einer wässerigen Kupfersulfatlösung durch einige Aluminiumlegierungen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1535; C. **1905**. II. 210.) Ein angefeiltes Stück einer Aluminium-Wismut-Legierung mit 94 oder 88% Al ruft in einer Kupfersulfatlsg. Entw. von H und Abscheidung von rotem Cu hervor; die Fl. enthält Aluminium- u. Wismutsulfat in Lsg. Die Rk. verläuft im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$2Al + 6H_2O = Al_2O_3 \cdot 3H_2O + H_6; \quad H_2 + CuSO_4 = H_2SO_4 + Cu;$$
$$3CuSO_4 + 2Bi = Bi_2(SO_4)_3 + 3Cu.$$

Die freie H_2SO_4 löst endlich das freie Tonerdehydrat. Es entwickelt sich nur ein Teil des H (etwa $^1/_7$), der Rest beteiligt sich an der Reduktion des $CuSO_4$. — Ein angefeiltes Stück einer Aluminium-Magnesium-Legierung mit 85 oder 66% Al bewirkt ebenfalls eine Entw. von H und eine Abscheidung von Cu. Die Rk. verläuft im Sinne der beiden Gleichungen:

$$3Mg + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + H_6; \quad 3CuSO_4 + Al_2 = Al_2(SO_4)_3 + 3Cu.$$

Eine Reduktion von $CuSO_4$ durch nascierenden H findet hier nicht statt. Eine nicht gefeilte Aluminium-Magnesium-Legierung mit glatter Oberfläche überzieht sich in etwa 10 Stdn. mit einem zusammenhängenden Überzug von rotem Cu. — Die angefeilten Zinn-Aluminium-Legierungen zers. ebenfalls W. und $CuSO_4$, jedoch hört die Zers. sehr bald auf, da die in diesem Falle unl. Tonerdeschicht auf der Legierung haften bleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 575—77. [5/3.*].) DÜSTERBEHN.

Sklodowska Curie, *Nachtrag zur Mitteilung: „Über die Zeitkonstante des Poloniums* (S. 905). MEYER und v. SCHWEIDLER haben kürzlich radioaktives Bi dargestellt (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien, Febr. **1906**), welches sich als ein Gemenge von Radium *D*, *E* und *F* erwies. Das *Polonium* der Verfasserin enthält aber nur leicht absorbierbare Strahlen, also sicher kein Ra *D*. Ra *D* wird aus dem Uranpecherz mit dem Blei abgetrennt, und das Polonium wurde durch wiederholte fraktionierte Fällung der salpetersauren Lsg. mit W. völlig vom Pb befreit. Ferner beweist auch die Inaktivität einiger Poloniumproben, die im Verlaufe von 6 Jahren ihre ursprünglich starke Aktivität verloren haben, die Abwesenheit von Ra *D*. Dagegen bleibt die Aktivität von aus Pecherz abgeschiedenem Pb, welches ein Gemenge von Ra *D*, *E* und *F* im radioaktiven Gleichgewicht darstellt, und aus dem daher Polonium dargestellt werden kann, jahrelang konstant. (Physikalische Ztschr. **7**. 180—81. 15/3. [22/2.].) SACKUR.

A. Chilesotti, *Über die elektrolytische Reduktion der Molybdänsäure in saurer Lösung. III. Untersuchungen über das kathodische Potential während der Reduktion von salzsauren Molybdänsäurelösungen.* (Cf. S. 1084 u. 1145.) Das Kathodenpotential wurde gegen die n.-Kalomelelektrode nach der Methode von MÜLLER und WEBER (Z. f. Elektroch. **9**. 917; C. **1904**. I. 145) an verschiedenem Kathodenmaterial während der Reduktion geprüft und nach der in der vorigen Abhandlung angegebenen Methode graphisch dargestellt. Der Vf. faſst seine Beobachtungen folgendermaſsen zusammen: Am Hg und am Pt ist der Reduktionsmechanismus derselbe, u. die Unterschiede des Reaktionsverlaufes sind nur quantitative. Die Hemmung und die Beschleunigung der Reduktion der Molybdänsäure und der MoX_5-Verbb. werden durch Änderungen des Kathodenzustandes und durch Einfluſs kleiner Mengen zweiwertigen Molybdäns erklärt. Am platinierten Pt wird die Reduktion zu MoX_5 so stark katalytisch beschleunigt, daſs diese Rk. bei einem viel tieferen Potental als an den anderen Metallen quantitativ erfolgt. Dagegen reicht das niedrige Potential, bei dem am platinierten Pt Wasserstoffentwicklung eintritt, nicht aus, das fünfwertige Mo weiter zu reduzieren. Pb- und Sn-Kathoden wirken ebenfalls katalytisch, wahrscheinlich durch die Anwesenheit ihrer Metallionen in der Lsg., ebenso wie es bei der Reduktion der Nitrokörper der Fall ist, indem die entladenen Ionen in neutralem Zustande den Depolarisator reduzieren. Da aber auch die Wasserstoffbeladung dem Kathodenpotential entsprechend reduzierend wirken kann, so kann das Kathodenmaterial sowohl durch seine katalytischen Fähigkeiten, wie durch seine Überspannung Einfluſs ausüben. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Forscher kann man daher keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Material

der Kathode u. den sich an ihr abspielenden Vorgängen aufdecken. (Z. f. Elektroch. **12**. 197—208. 16/3. [25/12.].) SACKUR.

S. M. Jörgensen, *Zur Konstitution der Platinbasen.* IV. Mitteilung. 1. s-Plato-äthylendiamin-Äthylenchlorid, $C_2H_4:(Cl\cdot NH_2\cdot Pt\cdot C_2H_4Cl)_2$. Zur Darst. des Äthylendiaminsalzes von ZEISEs S. wurden 20 g Na-Pt-Chlorid entwässert und wie früher (Z. f. anorg. Ch. **24**. 165; C. **1900**. II. 166) in Wasserstoff-Pt-Semiäthylenchlorid verwandelt. Das weingeistige Filtrat wurde mit 20 ccm W. versetzt u. die Fl. auf dem Wasserbade eingeengt. Die dabei erhaltenen Kristalle wurden in wenig W. gel., mit einer Lsg. von 2,5 g Äthylendiamin(-en)chlorhydrat versetzt u. zum Abdunsten neben H_2SO_4 gestellt. Die ausgeschiedenen, braungelben Kristalle gaben mit Platodiamminchlorid sofort Platodiammin-Platosemiäthylenchlorid, ein Beweis für die Ggw. ZEISEscher S. In der Mutterlauge entstanden kleine, rotbraune Kristalle des sauren Pt-Chlorürdoppelsalzes von Äthylendiammin, $C_2H_4N_2H_6(Cl_3\cdot Pt\cdot C_2H)_2$. Das en-Salz von ZEISEs S. ist in schwacher HCl und in einer Lsg. des en-Chlorhydrats unzers. l. Durch k. W. wird jedoch ein kristallinischer Nd., der das in der Überschrift genannte Salz ist, erzeugt, während die Lsg. sauer wird. Der Prozefs ist folgender:

$$C_2H_4<\begin{matrix}NH_3\cdot Cl\cdot Cl\cdot Pt\cdot C_2H_4Cl\\ NH_3\cdot Cl\cdot Cl\cdot Pt\cdot C_2H_4Cl\end{matrix} \rightleftharpoons C_2H_4<\begin{matrix}Cl\cdot NH_2\cdot Pt\cdot C_2H_4\cdot Cl\\ Cl\cdot NH_2\cdot Pt\cdot C_2H_4\cdot Cl\end{matrix} + 2HCl.$$

Die Verb. entstand durch vorsichtige Neutralisation der Lsg. des linksstehenden Salzes mit NaOH und auf andere Weise. GRIESS u. MARTIUS erhielten durch Erhitzen des en-Salzes von ZEISEs S. mit W., nachdem unter Gasentw. Lsg. eingetreten war, eine Verb., welche mit dem vom Vf. dargestellten *s-Plato-en-chlorid* als identisch erkannt worden ist, das aber Nadeln, nicht Blättchen bildet.

2. Über einige Platosodimethylamin-Amminsalze. In der dritten Mitteilung hat Vf. (Z. f. anorg. Ch. **25**. 353; C. **1901**. I. 90) nachgewiesen, dafs die s. Formel $ClNH_3PtNH_3Cl$ dem Chlorid von PEYRONE, die a. $Cl\cdot Pt\cdot NH_3\cdot NH_3\cdot Cl$ dem 2. Chlorid von REISET zukommt. Der direkte Beweis dafür könnte aber erst dadurch geliefert werden, dafs PEYRONEs Chlorid mit einem Amin (s) und die dem Chlorid PEYRONEs entsprechende Verb. mit einem Amin mit Ammoniak (a) isomere Verbb. geben. Hierbei mufs die a. in beiden Fällen dieselbe Verb., die s. event. die beiden folgenden liefern: Cl·a·Pt·a·Cl + 2s = Cl s·a·Pt·a·s·Cl und Cl·s·Pt·s·Cl + 2a = Cl·a·s·Pt·s·a·Cl. Vf. hat nun eine von KOEFOED aufgefundene Verb. $Pt([CH_3]_2NH)_2Cl_2$ benutzt, um den fehlenden direkten Beweis durch Aufsuchung solcher isomerer Verbb. zu liefern. Dafs KOEFEDS u. PEYRONEs Salz sich entsprechen, wird zunächst dadurch bewiesen, dafs KOEFOEDs Salz in die Pyridinverb. umgewandelt wurde, die sich mit dem s., dem PEYRONEschen Salz entsprechenden identisch erwies. Auch die Umwandlungsprodd. durch Einw. von NH_3, resp. Dimethylamin (d) erwiesen sich identisch und gaben gleiche Rkk. KOEFOEDs Salz löst sich in k., wss. d langsam zu Ptd_4Cl_2, aus dem sowohl das Salz $Ptd_4Cl_2\cdot PtCl_2$, als auch die dem 2. Chlorid von REISET entsprechende, von KOEFOEDs Salz ganz verschiedene Verb. erhalten wurde. Durch Erhitzen mit HBr läfst sich Pt-di-Dimethylaminchlorid in Ptd_2Br_2 überführen. Dieses ist in h., verd. NH_3 l. u. gibt das Salz $Ptd_2a_2Br_2$, das mit AgCl u. W. das entsprechende Chlorid liefert. Aus seiner HCl-sauren Lsg. fällt mit K_2PtCl_4 das rotgelbe Magnussalz, $Ptd_2a_2Cl_2\cdot PtCl_2$, in langen, dünnen Nadeln. Mit diesen Verbb. sind die identisch, welche man beim Erwärmen von REISETs 2. Chlorid mit wss. Dimethylamin erhält.

Das Salz KOEFOEDs, durch NH_3 überführt in $Ptd_2a_2Cl_2$, wird mit *A*, das aus PEYRONEs Chlorid durch Dimethylamin gewonnene $Ptd_2a_2Cl_2$ mit *B* bezeichnet. Jenes bildete eine strahlige Kristallmasse, dieses schlecht ausgebildete Tafeln.

A lieferte mit $10^{0}/_{0}$ig. KJ-Lsg. erst nach 12—24 Stdn. gelbe Blätter, während *B* unter gleichen Bedingungen fast sofort einen gelben Nd. von mkr. Nadeln lieferte. *A* lieferte in frisch bereiteter Lsg. mit $K_2Pt \cdot Cl_4$ einen chamoisfarbenen Nd. dünnerer oder auch dickerer, nicht dichroitischer Nadeln. Aus einer älteren Lsg. entstehen unter gleichen Bedingungen dünne, karmoisinrote, deutlich dichroitische Nadeln. Diese verwandeln sich unter der Fl. in ca. 48 Stdn. in die chamoisgelben Nadeln. *B* gab sofort ein Magma von feinen, karmoisinroten, dichroitischen Nadeln, die sich bezüglich eines Verlustes an W. wie die oben beschriebenen verhalten, sich aber nicht unter der Fl. in das chamoisfarbene Salz verwandeln. Die aus *A* erhaltenen chamoisfarbenen u. karmoisinroten Nadeln liefern beim Umkristallisieren karmoisinrote Nadeln, die sich unter der Mutterlauge in chamoisfarbene verwandeln. Das aus *B* dargestellte Doppelsalz liefert rote Nadeln, die sich erst nach längerem Stehen, u. dann unvollständig, in chamoisfarbene verwandeln. Durch Löslichkeitsverss. wurde der Nachweis erbracht, dafs die Salze (karmoisinrotes u. chamoisfarbenes) nicht nur durch ihren W.-Gehalt verschieden sind. Durch diese Beobachtungen glaubt Vf. den Nachweis dafür erbracht zu haben, dafs PEYRONEs Salz dem s. Typus, REISETs Chlorid dem a. zugehört. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 374—88. 3/3. [19/1.] Kopenhagen. Lab. d. polyt. Lehranstalt.) MEUSSER.

Julius Donau, *Notiz über die kolloidale Natur der schwarzen, mittels Kohlenoxyd erhaltenen Palladiumlösung.* Die durch CO hervorgerufene Dunkelfärbung einer Palladiumchlorürlsg. beruht wahrscheinlich auf der B. von kolloidalem Palladium (vgl. Monatshefte f. Chemie **26**. 525; C. **1905**. II. 21). Zur Lsg. ist Leitfähigkeitswasser nicht notwendig; destilliertes W. genügt; in Leitungswasser entsteht bald eine Fällung. Die Rk. zwischen Palladiumchlorür u. CO, deren Ende an der konstant gewordenen Leitfähigkeit zu erkennen ist, verläuft rascher als die zwischen einer Goldchloridchlorwasserstofflsg. und CO. — Die schwarzbraune Färbung der Lsg. ist identisch mit der durch Palladiumchlorürlsg. hervorgerufenen Färbung der Boraxperle, sowie der des nach BREDIG durch elektrische Zerstäubung erhaltenen, kolloidalen Pd. Die Haltbarkeit der mit sehr reinem W. dargestellten, verd. Lsgg. ist unbeschränkt, solange man das Eindringen von Elektrolyten aus der Luft oder dem Gefäfs verhindern kann. Lsgg. mit mehr als $0{,}01^{0}/_{0}$ Pd scheiden nach einiger Zeit Pd als schwarzen Nd. ab. Die Farbe ändert sich beim Kochen nicht u. wird bei fortgesetztem Eindampfen dunkler; schliefslich scheidet sich Metall ab. Die HCl ist durch Dialyse nicht völlig entfernbar, da sich bei längerer Dauer Pd abscheidet. Die Fl. ist leicht durch poröse Tonzellen filtrierbar, unverändert bei Ggw. von Schutzkolloiden. Schütteln mit Tierkohle bewirkt bei reinen Lsgg. sofort, bei solchen mit Schutzkolloiden nach einiger Zeit Entfärbung. Ähnlich wirkt $BaSO_4$. Elektrolyte fällen, aber in etwas geringerem Grad wie bei einer empfindlichen, kolloidalen Goldlsg. Bei Ggw. von Schutzkolloiden erfolgt erst durch viel überschüssige NaCl-Lsg. Fällung. Pilze konnten nicht festgestellt werden. Beim Elektrolysieren der nichtdialysierten Fl. in einem U-Rohr hellt sich nach mehreren Stunden der Kathodenschenkel auf, während im 2. Schenkel die Fl. schwarz erscheint. Schliefslich entsteht eine Palladiumchlorürlsg., deren Metallionen an der Kathode niedergeschlagen werden. (Monatshefte f. Chemie **27**. 71—74. 30/1. 1906. [7/12.* **1905**.] Graz. Lab. f. allgem. Chemie. Techn. Hochschule.) BLOCH.

G. I. Petrenko, *Über Zink-Silber-Legierungen.* Vf. hat die Frage nach der Existenz von Zn-Ag-Verbb., welche schon oft Gegenstand der Unters. seitens anderer Forscher gewesen ist, ähnlich wie bei Al-Ag-Verbb. durch Ausarbeitung eines Zustandsdiagramms u. mkr. Unters. von Schliffflächen zu beantworten versucht (Z. f. anorg. Ch. **46**. 49; C. **1905**. II. 746). Beim Zusammenschmelzen wurde bei

450—470° dem fl. Zn im CO_2-Strome das Ag in kleinen Stückchen unter Umrühren mit einem Porzellanstäbchen hinzugefügt. Die den Kristallisationsbeginn darstellende Kurve besteht aus 6 Ästen. Durch die eutektischen, nach TAMMANN konstruierten Horizontalen ist die Lage der Knicke *B*, *E* und *G* festgelegt, da diese hier nicht nur den Schnittpunkten der Äste untereinander, sondern auch den Schnittpunkten der Äste mit den eutektischen Horizontalen entsprechen. Die Winkel, unter denen die Äste der Kristallisationskurve in *C* und *D* einander schneiden, sind sehr klein. Da sich aus der mkr. Unters. ergab, dafs die Konglomerate nach ihrer B. aus dem Schmelzflufs noch Umwandlungen erlitten, so wurden die Legierungen von einer Temperatur dicht unterhalb der Endtemperatur der Kristallisation schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt. Auf diese Weise wurden die weiteren Umwandlungen verhütet, und die aus der thermischen Analyse geschlossene Struktur blieb hinreichend erhalten. Von *A* bis *b* besteht jeder Regulus aus einer Art von Mischkristallen. Reguli der Zus. *b B* bestehen aus dem Ag-reichen Mischkristall *b* (21,7% Zn) u. dem Kristall *B* der Zus. Ag_2Zn_2. In langsam gekühlten Schmelzen ist die Menge an *b* gröfser, zufolge einer Spaltung der Verb. Ag_2Zn_2 mit 28,1% Zn in zwei neue Kristallarten. Die Umwandlung vollzieht sich bei ca. 640°. Ag_2Zn_2 (*B*) und AgZn (*C*) bilden miteinander Mischkristalle. Die Umwandlungstemperatur wird mit steigendem Zn-Gehalt stark erniedrigt. Die Verb. AgZn (*C*) hat einen Umwandlungspunkt bei 266°. Die Umwandlung in Konglomeraten aus *b* u. AgZn tritt sehr unregelmäfsig ein. Vgl. hierzu jedoch das Original. Die aus den Schmelzen zwischen *C* u. *D* ausgeschiedenen Kristalle sind Mischungen zwischen AgZn u. Ag_2Zn_3. Bei der Abkühlung spalten sich die Mischkristalle von 41—47,61% Zn bei 425° in einen gesättigten Mischkristall mit 41% Zn u. Ag_2Zn_3, u. bei Erwärmung geht die Rk. in umgekehrter Richtung. Auch die Mischkristalle von 37,7—45% Zn erleiden bei der Abkühlung eine polymorphe Umwandlung. Zwischen *D* und *E* bestehen Kristalle von Ag_2Zn_3 und gesättigtem Mischkristall *r* mit 52,5% Zn und die Kristalle aus *r* und Ag_2Zn_5. Bei 515° tritt eine Spaltung der Reguli mit 52,5—50% Zn in den Mischkristall *r* u. Ag_2Zn_3 ein. Die Verb. Ag_2Zn_5 bildet mit reinem Zn eine Reihe von Mischkristallen mit einer Lücke zwischen *g* u. *f*. Letzterer Punkt entspricht 430° mit 90% Zn, *g* einem Gehalt von 83%. Die zwischen dieser Konzentration und 96,5% Zn liegenden Reguli bestehen aus zwei Strukturelementen, die darüber aus einer Kristallart.

Das Maximum der Härte und Sprödigkeit liegt zwischen 47,61 und 60%. Die Legierungen zwischen 40—50% bekommen nach dem Zerschlagen eine Rosenfarbe, welche anscheinend an das Vorhandensein der Verb. Ag_2Zn_3 gebunden ist. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 347—63. 3/3. 11/1. Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Otto Diels und **Emil Abderhalden**, *Zur Kenntnis des Cholesterins* (III. Mitteilung). Wie Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3092; C. **1904**. II. 1534), sowie WINDAUS und STEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3699; C. **1904**. II. 1698) nachgewiesen haben, bildet die Gruppe >CH·OH des Cholesterins einen Bestandteil des hydrierten Ringsystems; die Frage nach der relativen Stellung der OH-Gruppe zu der im Cholesterinmolekül ebenfalls vorhandenen Doppelbindung gewann deshalb ein erhöhtes Interesse. — Aus dem Verhalten des Cholestenons gegen Hydroxylamin hatten Vff. früher geschlossen, dafs in diesem dem Cholesterin entsprechenden Keton ein α,β-ungesättigtes Keton vorliegen könnte; diese Auffassung, die inzwischen auch von WINDAUS (S. 908) bekämpft worden ist, erscheint jedoch durch die bei der *Reduktion des Cholesterins, wie auch des Cholestenons* erzielten Resultate nicht

gestützt. Während WINDAUS bei Anwendung von Na-Amalgam und Eg. aus dem Cholestenon als einziges Rk.-Prod. eine ungesättigte, pinakonartige Substanz erhalten hat, beobachteten Vff., die mit Na + Amylalkohol reduzierten, die Aufnahme von 2 Mol. H, sowie die B. einer isomeren Verb. $C_{27}H_{46}O$, wenn sie das Cholesterin der gleichen Behandlung unterwarfen. Die a priori wahrscheinliche Vermutung, dafs die beiden, vorläufig als *α*- und *β-Cholestanol* voneinander unterschiedenen Körper stereoisomer seien, läfst sich mit ihrem Verhalten bei der Oxydation schwer in Einklang bringen; hierbei ergaben sich 2 Ketone $C_{27}H_{46}O$, die als *α*- u. *β-Cholestanon* bezeichnet wurden. — Die Angabe von NEUBERG und RAUCHWERGER (SALKOWSKI-Festschrift. S. 279; C. **1904**. II. 1434), dafs die bei der Reduktion des Cholesterins auftretende Dihydroverb. mit dem *Koprosterin* von BONDZYNSKI und HUMNICKI identisch sei, können Vff. nicht bestätigen.

Trägt man Na in eine sd. Amylalkohollsg. des Cholesterins ein, fügt nach 2 Stdn. noch etwas Amylalkohol hinzu, verd., sobald nach weiteren 5 Stdn. das Metall aufgel. ist, mit Wasser, wäscht die alkoh. Schicht mit verd. H_2SO_4 und dann mit Wasser, so hinterbleibt beim Verdampfen des mit H_2SO_4 getrockneten Amylalkohols im Vakuum bei 60—70° ein Sirup, aus welchem 4—5 g *α-Cholestanol*, $C_{27}H_{48}O$, isoliert werden können. Dünne, meist schräg abgeschnittene Prismen oder Tafeln; F. 126—127° (Sintern bei 117—118°); ll. in Ae., Bzl., Chlf., sl. in sd. A.; konz. H_2SO_4 färbt die Chlf.-Lsg. hellgelb, die Acetanhydridlsg. schwach indigoblau; die Verb. addiert kein Brom und wird — im Gegensatz zum Cholesterin — auch in der Wärme von alkal. Bromlsg. nicht angegriffen. — *Benzoylderivat*, $C_{34}H_{52}O$, durch 2-stdg. Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 140—150° dargestellt; verfilzte Nadeln aus A. oder Aceton; sintert bei 126°, schm. bei 128—129°. — Das *α*-Cholestanol wird von CrO_3 in Eg. zu *α-Cholestanon*, $C_{27}H_{46}O$, oxydiert; dünne, an den Ecken meist abgeschrägte Prismen, die bei 116° sintern und bei 118—119° schm.; sll. in Ä., zll. in w. Aceton, A., Essigester. — 4 g Cholestenon lieferten bei der Reduktion mit Na + Amylalkohol 3 g *β-Cholestanol*, $C_{27}H_{48}O$; Kristalle aus Aceton, die gegen 140° sintern, aber bei 142—143° scharf schm.; Löslichkeit ähnlich wie bei der *α*-Verb. — Die Oxydation zum *β-Cholestanon*, $C_{27}H_{46}O$, gelang mittels CrO_3 + Eg. durch 1-stdg. Schütteln bei 40—50° mit guter Ausbeute; Kristalle aus Aceton; F. 128—129°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 884—90. 10/3. [28/2.] Berlin. I. Chem. Inst.)

STELZNER.

A. Wohl u. **H. Schweitzer**, *Über ein Verfahren zur Darstellung von Dialdehyden der Fettreihe.* Die KOLBEsche KW-stoffsynthese durch Elektrolyse fettsaurer Salze läfst sich auf *Acetalsäuren* übertragen u. liefert hierbei mit verhältnismäfsig nicht ungünstigen Ausbeuten *Doppelacetale von Dialdehyden;* z. B.:

$$\begin{matrix} KOOC\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ KOOC\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix} = 2K' + 2CO_2 + \begin{matrix} CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

Aus den Acetalen lassen sich die freien Aldehyde dann durch Verseifung meist ebenfalls in reichlichen Quantitäten erhalten. — Bei Verarbeitung nur kleiner Substanzmengen benutzt man nach BROWN und WALKER für die Elektrolyse einen Platintiegel von ca. 40 ccm Inhalt; jedoch schon bei Anwendung von 20 g Acetalsalz empfiehlt es sich, in Reagensgläsern von etwa 4 cm Durchmesser und 17 cm Höhe zu operieren, die in einem gröfseren Becherglase völlig von Eis umgeben sind. Als Kathode dient ein 3 cm hohes, der inneren Glaswand eng anliegendes Rohr aus Nickeldrahtnetz, als Anode ein ca. $^1/_2$ mm dicker, spiralförmig gewundener Pt-Draht; Stromstärke 3 Amp., Spannung 8—10 Volt. Während der Elektrolyse wird durch die Fl. ein langsamer CO_2-Strom geleitet, der das freiwerdende Alkali möglichst schnell binden und die Lsg. gut durchmischen soll. — Da die

elektrolysierten Fll. anfangs stark schäumen, so zers. man von der Lsg. (20 g Acetalsalz in 10 ccm W.) zunächst nur einige ccm und fügt dann den Rest in dem Maſse zu, wie die sich als Öl abscheidende Acetalschicht das Schäumen vermindert. Nach 2—3 Stdn. pflegt die Elektrolyse zu Ende zu sein; man hebt dann das Öl ab, schüttelt die wss. Schicht samt dem K-Carbonat mit Ä. aus, trocknet mit K_2CO_3 und fraktioniert im Vakuum.

Das durch Oxydation von *β-Oxypropionaldehyddiäthylacetal* mit $KMnO_4$ nach WOHL und EMMERICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2760; C. **1900**. II. 947) dargestellte *K-Salz der β-Diäthoxypropionsäure* ergab bei der Elektrolyse 60% der Theorie an *Succindialdehydtetraäthylacetal* vom Kp_{20}. 116°, das mit verd. H_2SO_4 verseift wurde. Das Acetal, wie auch der freie *Bernsteinsäuredialdehyd* zeigten die schon von HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1187; C. **1902**. I. 1080) angegebenen Eigenschaften. — Als Ausgangsmaterial für die Synthese des Adipinsäuredialdehyds diente das *β-Cyanpropionaldehydacetal*, $CN\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$, das durch 30-stdg. Kochen mit wss.-alkoh. Kali zur *γ-Diäthoxybuttersäure* verseift wurde. Das K-Salz der letzteren, eine amorphe, sehr hygroskopische M., entstand hierbei zu 75% der Theorie; bei 12-stdg. Kochen mit Äthyljodid + A. ergab es 55% des möglichen Betrages an *γ-Diäthoxybuttersäurediäthylester*, $(C_2H_5O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, als farbloses, in W. unl. Öl vom Kp_{10}. 113—114° (F. i. D.). — Die Elektrolyse des K-Salzes verlief ganz vorwiegend in der erwarteten Richtung:

$$\begin{matrix} KOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ KOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix} = 2K' + 2CO_2 + \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix},$$

partiell aber auch nach der Gleichung:

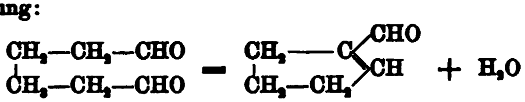
$$2KOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 =$$
$$2K' + HOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 + CH_2 : CH\cdot CH(OC_2H_5)_2.$$

Demgemäſs fanden sich im Vorlauf[1]) kleine Mengen *Akroleïnacetal*; das die Hauptfraktion bildende *Tetraacetal des Adipinsäurealdehyds* ging als in W. unl., acetalartig riechendes Öl über; Kp_{20}. 155°, $Kp_{0,3}$. 107—108°. — Behufs Verseifung wurde das Acetal mit stark verd. H_2SO_4 unter Vermeidung jeglicher Temperatursteigerung 1 Stde. geschüttelt, dann mittels konz. $CaCl_2$-Lsg. vom A. befreit, nach dem Sättigen mit NaCl ausgeäthert, mit K_2CO_3 scharf getrocknet und der Ä. im Vakuum verdunstet. Ausbeute an reinem *Adipinsäuredialdehyd* (*Hexandial-1,6*) 30% der Theorie. Öl; Kp_9. 92—94°; ist in Bzl.-Lsg. associiert, in W. aber monomolekular. — Der Destillationsrückstand ging in der Hauptmenge unter 0,2 mm Druck bei 130° über u. erstarrte hierbei zu einer glasigen, in W. unl. M., die wohl eine polymere Form des Dialdehyds darstellte u. beim Erhitzen mit W. unter Druck den weiter unten beschriebenen Cyklopentenaldehyd lieferte. — Der monomolekulare Dialdehyd ist in A., Ä., Bzl. ll., in W. etwas schwerer l. Im Gegensatz zum Oktandial-1,8 (BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1962; C. **97**. II. 729) u. Succindialdehyd zeigt der Adipindialdehyd in reinem Zustande recht groſse Beständigkeit: im zugeschm. Rohr verdickt er sich erst im Laufe mehrerer Wochen, und auch an der Luft scheidet er nur langsam Kristalle ab; die wss. Lsg. besitzt einen äuſserst scharfen Geruch, der — wohl wegen der Dampfflüchtigkeit des Dialdehyds — weit stärker ist als der des Öles selbst. Wss. Alkalien zers. die Lsgg. schon bei gelindem Erwärmen; gegen verd. SS. ist der Aldehyd in der Kälte beständig, während

---

[1]) Anm. Nach dem Vorschlage von L. MARCKWALD umgaben Vff. die Fraktionierkolonnen mit einem gut evakuierten Glasmantel; auch nach ihren Erfahrungen erweist sich diese Einrichtung sowohl für *Destillationen im Vakuum*, als für solche unter gewöhnlichem Druck sehr nützlich.

er in der Wärme von ihnen in den *Cyklopenten-1-aldehyd* verwandelt wird. Diese nach der Gleichung:

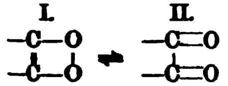


vor sich gehende Wasserabspaltung vollzieht sich am glattesten, wenn man den Dialdehyd (event. auch die polymolekulare Modifikation oder das Acetal) unter ständigem Schütteln mit der 6-fachen Menge W. 5 Stdn. auf 110° erhitzt. Die von harzigen Nebenprodd. abfiltrierte, stechend nach Bittermandelöl riechende Lsg. gab mit Semicarbazid das schon von BAEYER u. v. LIEBIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2106; C. **98**. II. 761) beschriebene *Semicarbazon* $C_7H_{11}ON_3$; sechseckige Blättchen aus 70%ig. A.; F. 208—209°. — Mit Phenylhydrazin entstand aus dem Adipinsäuredialdehyd nur ein rotes Öl, während das *Bis-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{20}O_4N_6$, aus A. in ziegelroten, zu warzenartigen Gebilden vereinigten, schlecht entwickelten Kristallen vom F. 169—170° (korr.) ausfiel. — Die folgenden Derivate des Dialdehyds ließen sich am besten in der Weise gewinnen, daß das Acetal mit verd. H_2SO_4 verseift und die Fl. dann direkt mit Semicarbazid-, bezw. Hydroxylaminchlorhydrat und Na-Acetat versetzt wurde. *Disemicarbazon*, $C_8H_{16}O_2N_6$; ll., derbe Prismen, die nach mehrfachem Umlösen aus W. bei 206° (korr.) schm. — *Dioxim*, $C_6H_{12}O_2N_2$. Kurze, derbe Nadeln aus W.; F. 185—186° (korr.). — Die *Disulfitverb.* $[-CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na]_2$ des Dialdehyds schied sich bei 12-stdg. Stehen einer mit $NaHSO_3$ versetzten Lsg. des Acetals in langen Prismen ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 890—97. 10/3. [28/2.] Danzig. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Alfred Walter Stewart und **Edward Charles Cyril Baly**, *Die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. I. Teil. Die chemische Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe.* Die Vff. haben früher (J. Chem. Soc. London **85**. 1029; **87**. 766; C. **1904**. II. 417. 691; **1905**. I. 1234) den Zusammenhang zwischen Tautomerie u. Absorption gezeigt. An anderer Stelle (J. Chem. Soc. London **87**. 185; Proceedings Chem. Soc. **21**. 78; C. **1905**. I. 669. 1004. 1083) ist gezeigt worden, daß der Betrag der Natriumbisulfitaddition an Ketone durch die Einführung einer Carbonylgruppe in das Molekül beeinflußt wird, u. zwar in direkt entgegengesetzter Weise, als man nach der Hypothese der sterischen Hinderung erwarten sollte. Die Vff. zeigen jetzt, daß diese beiden Phänomene zueinander in Beziehung stehen, u. zeigen den Zusammenhang zwischen der Aktivität der Carbonylgruppe in gewissen Ketonen und ihrer selektiven Absorption. In manchen Fällen liefert die Annahme einer Tautomerie eine Erklärung für die exzeptionelle Aktivität der Carbonylgruppe, indem der Übergang von Enolform in die Ketoform eine Carbonylgruppe erzeugt, die gewissermaßen als „in statu nascendi" befindlich angesehen werden kann. Diese „nascierende" Carbonylgruppe würde dann reaktionsfähiger sein, als eine normale. In gewissen Fällen versagt aber diese Erklärung und muß daher weiter ausgebaut werden. Nach der spektroskopischen Unters. scheint in den *α-Diketonen* ein Vibrationszustand zu herrschen, der demjenigen im Acetessigester u. in dessen Derivaten ähnelt. Dieser Vibrationszustand läßt sich durch die gewöhnlichen Strukturformeln nur schwer ausdrücken. Vielleicht könnte man die beiden Phasen der Vibration durch die Formeln I. und II. ausdrücken. Der Übergang von I. zu II. würde dann die „nascierende" Carbonylgruppe liefern. Ein ähnlicher Zusammenhang existiert auch zwischen den Carbonylgruppen des Chinons u. erklärt die große Reaktionsfähigkeit der Chinone. Die Vff. bezeichnen das ganze Phänomen als „*Isorropesis*" und nennen derartige Radikale „*isorropisch*". (Procee-

I. II.



dings Chem. Soc. **22**. 33—34. 9/2. Ausführliches Referat nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

Edward Charles Cyril Baly und **Alfred Walter Stewart**, *Die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. II. Teil. Die Chinone und α-Diketone.* Die Vff. haben nachgewiesen, daſs das Absorptionsspektrum des *Brenztraubensäureäthylesters* ein Absorptionsband zeigt, das sich vollkommen unterscheidet von demjenigen der Substanzen mit einem labilen Wasserstoffatom. Dies Band wird hervorgerufen durch die beiden Carbonylgruppen in Juxtaposition. Sind zwei solche Carbonylgruppen im Mol. zugegen, so entsteht ein neuer Typus von Oscillation, der die Absorption von Licht von viel gröſserer Wellenlänge bewirkt, als die Keto-Enol-Tautomerie. Diese „*Isorropesis*" (vgl. vorstehendes Ref.) bewirkt bei den *α-Diketonen* Lichtabsorption in der sichtbaren blauen Region, so daſs diese Substanzen intensiv gelb sind. Dies zeigt sich beim Kampferchinon und Diacetyl. Ganz dasselbe findet beim gewöhnlichen Chinon und bei anderen Chinonen statt; auch hier verursacht also die Isorropesis zwischen den Carbonylgruppen die Gelbfärbung. Diese Beobachtungen stützen ARMSTRONGs Theorie, daſs die Farbe gewisser Benzolderivate von deren chinoider Bindung abhängt, indem sie zeigen, daſs zwar nicht diese Bindung direkt, wohl aber die durch sie bewirkte Isorropesis die Färbung verursacht. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 34—35. 9/2. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

Edward Charles Cyril Baly, Walter Henry Edwards und **Alfred Walter Stewart**, *Die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. III. Teil. Die Nitroaniline und Nitrophenole.* In der vorliegenden Arbeit werden die Absorptionsspektren derjenigen Verbb. beschrieben, welche chinoide Bindung besitzen und an Stelle eines oder beider Chinonsauerstoffatome ein Stickstoff enthalten. Durch Vergleich der Absorptionsspektren der Nitroaniline und ihrer Chlorhydrate zeigt sich, daſs die freien Verbb. in der chinoiden Form existieren müssen. Da sie das gleiche Absorptionsband zeigen, wie Chinon u. die α-Diketone (s. vorstehendes Ref.), muſs zwischen den ungesättigten Stickstoffatomen eine ähnliche Isorropesis stattfinden, wie zwischen den Sauerstoffatomen. Ähnliches gilt für die Nitrophenole und für Nitrosophenol. Auch die Farbe dieser Verbb. erklärt sich demnach durch Isorropesis. In der Diskussion wendet sich **Armstrong** gegen die ausgesprochene Theorie und erklärt die Färbung z. B. des Diacetyls aus der B. polymerer Moleküle. **Baly** hält seine Anschauung aufrecht und führt zum Beweis das spektroskopische Verhalten der Verbb. in wss. Lsg. an, in welchen infolge von Verhinderung der Isorropesis das charakteristische Band verschwindet. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 35—36. 9/2. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

H. Staudinger und **H. W. Klever**, *Über Ketene. II. Mitteilung: Dimethylketen.* (Vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1735; C. **1905**. I. 1645.) Zur Gewinnung von *Dimethylketen*, $(CH_3)_2C:C:O$, behandelt man *Bromisobutyrylbromid* in Essigester mit Zinkstaub. Aus der im Vakuum auf —20° abgekühlten Essigesterlsg. kann man das Keten abdestillieren; im CO_2-Ä.-Gemisch bei —80° kann man es kondensieren. Es ist eine bewegliche, gelbe Fl., die bei —20° auch bei gewöhnlichem Druck haltbar ist. Bei Zimmertemperatur polymerisiert sich das Keten unter Entfärbung ziemlich rasch zu dem *Diketon*, $[(CH_3)_2C:C:O]_2$, welches WEDEKIND und WEISSWANGE (Dissertation, Tübingen 1904) aus Isobutyrylchlorid u. Triäthylamin erhalten haben. Durch Sauerstoff wird Dimethylketen momentan oxydiert; das Oxydationsprod. ist ein weiſser, amorpher, explosiver, nur in Aceton l. Körper, der vielleicht als Superoxyd $[(CH_3)_2C:C:O + 2O]$ aufzufassen ist. Mit

W. bildet Dimethylketen Isobuttersäure, mit A. den Äthylester, mit Anilin das Anilid, mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazid dieser S. Mit Chinon entsteht ein farbloses Prod. vom F. 104,5°, das leicht wieder Chinon abspaltet. Beim Zusatz von 1 Mol. *Chinolin* zur Ketenlsg. und nachherigem Schütteln mit verd. HCl entsteht eine *Säure*, $C_{17}H_{21}O_3N$ (Kristalle aus Bzl. + Lg., F. 152—153°), welche beim Erhitzen Chinolin abspaltet u. bei längerem Kochen mit konz. HCl Isobuttersäure liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 968—71. 10/3. [26/2.] Strafsburg. Univ.-Lab.)

PRAGER.

Maurice Delacre, *Ergänzende Resultate über die Konstitution des Pinakolins und seiner Derivate.* In Fortsetzung seiner Arbeit: Untersuchungen über den Begriff der chemischen Individualität mit Rücksicht auf die Konstitution des Pinakolins (Mem. in 8° de l'Acad. de Belgique 1905, H. LAMERTIN, éditeur) berichtet Vf.: Das Chlorid von FAVORSKI, $(CH_3)_3C\cdot C_2H_3Cl_2$, das aus Pinakolin mit PCl_5 in der Kälte entsteht, hat mit aller Wahrscheinlichkeit die Konstitution $(CH_3)_3C\cdot CCl_2\cdot CH_3$. Bei der Einw. von PCl_5 auf Pinakolin in der Wärme entsteht dasselbe bei ca. 98° sd. ungesättigte Chlorid $(CH_3)_3C\cdot CCl{=}CH_2$ wie bei eintägigem Erhitzen des festen FAVORSKIschen Chlorids mit alkoh. KOH auf 150°. Ein bei ca. 93° sd. ungesättigtes Chlorid entsteht sowohl aus dem FAVORSKIschen Chlorid mit KOH als Nebenprod., als auch aus dem Rückstand der Rk. zwischen Pinakolin und PCl_5 in der Wärme, so dafs auch in diesem Rückstand das FAVORSKIsche Chlorid vermutet wird. — *Pseudobutyläthylen*, wie es bei der Einw. von Na auf das ungesättigte Chlorid in Ggw. von W. erhalten wird, enthält bis zu 15% Acetylenverb. Der Kp. liegt auch nach der Reinigung durch Fällung mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. zwischen 40 und 45°, die Hauptmenge geht bei nochmaliger Dest. zwischen 40,9 und 42,3° über. Mit Brom und KOH bei 150° liefert der gereinigte KW-stoff die Acetylenverb., was von neuem seine unsymm. Konstitution beweist. Wenn man den reinen KW-stoff aber mit HBr behandelt und das bei ca. 130° sd. Bromhydrin mit Acetat erhitzt, so geht die unsymm. Form $(CH_3)_3\cdot C\cdot CH{=}CH_2$ vollständig in die symm. Form $(CH_3)_2CH{=}CH(CH_3)_2$ über, während aus dem rohen Pseudobutyläthylen das Tetramethyläthylen nur als Nebenprod. erhalten wurde. Auf die Rk. des rohen KW-stoffs war es von Einflufs, ob man frisch hergestellte HBr oder länger aufbewahrte S. verwendete. Schliefslich hat sich noch herausgestellt, dafs man mit HBr ebenso wie mit HCl die unsymm. Form stets vollständig in die symm. überführen kann, wenn man die Erhitzung mit der S. nur lange genug fortsetzt.

Der *Alkohol* $C_6H_{13}OH$, der durch Verseifung der über das Bromhydrin des Pseudobutyläthylens gewonnenen Acetylverb. mit gepulvertem KOH bei 200° dargestellt wird, hat die Konstitution $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot CH_2OH$ und ist eine farblose, unbewegliche Fl. von schwach aromatischem Geruch, Kp. 142,6—143,6°, deren E. zwischen —60 und —65° liegt. Mit Acetylchlorid behandelt, liefert er wieder die fl., bei 153—157° sd. charakteristisch nach Früchten riechende Acetylverb. zurück, aus der er hervorgegangen ist. Erhitzt man den reinen A. nach Sättigung mit HBr mehrmals im geschlossenen Kolben, so erhält man aus 47 g A. 70 g Rohbromid und aus diesem bei zweitägigem Erhitzen mit K-Acetat auf 200° die bei ca. 155° sd. Acetylverb. Also trat bei dieser Behandlung keine Isomerisation ein. Das Bromid des primären A. lieferte erst mit Br, dann, mit alkoh. KOH bei 150° behandelt, ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Prod., das mit $AgNO_3$ einen kristallinen Nd. gab. Oxydiert man den A. mit Na-Bichromat oder anderen Mitteln, so erhält man einen bei 100—112° sd. und unangenehm nach Amylalkohol und Chloral riechenden Körper, vielleicht Aldehyd $(CH_3)_3\cdot C\cdot CH_2\cdot COH$, und die *Säure* $(CH_3)_3\cdot C\cdot CH_2\cdot COOH$, farblose Fl., Kp. 185—190°, E. —11°.

Aus seinen Verss. kann Vf. eine Beobachtung von IPATJEW und DECHANOW (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 659; C. **1904**. II. 691) dahin erweitern, dafs HBr

nicht nur in essigsaurer, sondern auch in wss. Lsg. mit ungesättigten C-Verbb. $=C=CH_2$, $-CH=CH_2$ primäre Derivate bilden kann, entgegen der für die anderen Halogenwasserstoffsäuren geltenden Regel von MARKOWNIKOW, wonach das Halogen immer an das C-Atom mit weniger H-Atomen geht. Infolge von noch nicht aufgeklärten Einflüssen entsteht aus dem rohen Pseudobutyläthylen das primäre Bromid in hoher Ausbeute, während der gereinigte Kohlenwasserstoff in n. Rk. das sekundäre Bromid liefert, das sich in das Tetramethyläthylen überführen liefs.

Tertiärer Pinakolinalkohol, $(CH_3)_2COH \cdot CH(CH_3)_2$, Kp. 120°, nach der GRIGNARDschen Rk. aus $(CH_3)_2CHMgBr$ und $CO(CH_3)_2$ gewonnen, läfst sich über das Bromid leicht in Tetramethyläthylen, Kp. 70—73°, überführen, nicht aber so zu Pinakolin oxydieren, dafs man dieses anders als durch den Geruch erkennen könnte. Zur Darst. des *sekundären Pinakolinalkohols*, $(CH_3)_3C \cdot CHOH \cdot CH_3$, liefs Vf. auf tertiäres Butylmagnesiumbromid Acetaldehyd einwirken und erhielt in der Hauptsache ein von 116—125° sd. Prod., dafs der erwartete A. sein mufste, ohne dafs er sich aber sicher identifizieren liefs. Sein Bromid verhielt sich gegen K-Acetat wie das Bromhydrin des Tetramethyläthylens und das oben vom Isopropylbromid aus erhaltene Bromid.

In Anbetracht dessen, dafs sich die Ketonformel für das Pinakolin nur aufrechterhalten läfst, wenn man einen fortwährenden Wechsel der symm. und der unsymm. Form bei den Rkk. seines A. annimmt, kommt Vf. zu dem Schlufs, dafs die Konstitution des Pinakolins noch nicht aufgeklärt ist, dafs sie jedenfalls weder in der Ketoformel, noch in der Oxydformel ihren Ausdruck haben kann. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 7—41. 6/1.* Univ. de Gand. Lab. de recherches.) LEIMBACH.

Ph. Landrieu, *Thermochemie der Hydrazone und Osazone der α-Diketone und reduzierenden Zucker.* Aus den weiter unten zusammengestellten Werten lassen sich folgende Schlufsfolgerungen ableiten. Das erste Mol. Phenylhydrazin wird von den α-Diketonen und dem α-Dialdehyd unter Entw. einer annähernd gleichen Wärmemenge fixiert, wie sie bei der Fixierung von Phenylhydrazin durch ein Monoketon auftritt. Das zweite Mol. Phenylhydrazin entwickelt etwa um die Hälfte weniger Wärme. Bei den reduzierenden Zuckern erfolgt die Aufnahme des ersten Mol. Phenylhydrazin (B. von Hydrazon) mit um so geringerer Wärmeentw., je höher das Mol.-Gew. des Zuckers ist. Die Fixierung von 2 Mol. Phenylhydrazin (B. von Osazon unter Austritt von H_2) scheint eine sehr schwach exothermische, häufig sogar eine endothermische Rk. zu sein. Diese Rk. ist nur möglich, weil ihr die sich bei der Umwandlung des überschüssigen Phenylhydrazins in Anilin und NH_3 entwickelte Wärme zu Hilfe kommt.

Diacetyl: Verbrennungswärme 503,7 Kal., Bildungswärme +80,5 Kal. — *Diacetylhydrazon:* Verbrennungswärme 1356,9 Kal., Bildungswärme +0,1 Kal.; hieraus folgt: Diacetyl + Phenylhydrazin = Hydrazon + H_2O + 19,6 Kal. — *Diacetylosazon:* Verbrennungswärme 2219 Kal., Bildungswärme —90,1 Kal.; hieraus folgt: Diacetylhydrazon + Phenylhydrazin = Osazon + H_2O +8,8 Kal. — *Benzil:* Verbrennungswärme 1632,1 Kal., Bildungswärme + 33,1 Kal. — *Benzilhydrazon:* Verbrennungswärme 2491,6 Kal., Bildungswärme —53,6 Kal.; hieraus folgt: Benzil + Phenylhydrazin = Hydrazon + H_2O +13,6 Kal. — *Benzilosazon:* Verbrennungswärme 3356 Kal., Bildungswärme —146 Kal.; hieraus folgt: Benzilhydrazon + Phenylhydrazin = Osazon + H_2O +7,6 Kal. — *Benzoinhydrazon:* Verbrennungswärme 2530,1 Kal., Bildungswärme —23,1 Kal.; hieraus folgt: Benzoin + Phenylhydrazin = Hydrazon + H_2O +15,2 Kal. — *Glyoxalosazon:* Verbrennungswärme 189,3 Kal., Bildungswärme —90 Kal.; hieraus folgt: Glyoxal + 2 Phenylhydrazin = Osazon + 2 H_2O +25 Kal. — In der folgenden Tabelle bedeutet I. die Verbrennungswärme, II. die Bildungswärme, III. die Reaktionswärme aus Zucker + Phenyl-

hydrazin = Hydrazon + H_2O, bezw. aus Zucker + 2 Phenylhydrazin = Osazon + H_2 + $2H_2O$:

	I.	II. Kal.	III.		I.	II. Kal.	III.
Arabinosehydrazon .	1421	168	+ 8,6	*Arabinoseosazon* . .	2220	73,1	+13,7
Glucosehydrazon. .	1540	212,6	+10	*Xyloseosazon* . . .	2228	65,1	+93
Galaktosehydrazon .	1536	216,6	+ 6,7	*Glucoseosazon*. . .	2353	103,4	+ 1,2
Lävulosehydrazon .	1544?	208,6	+ 4,7	*Lävuloseosazon* . .	2353	103,4	+ 0,5
Mannosehydrazon .	1538	214,6	+12	*Mannoseosazon* . .	2353	103,4	+ 1,2
Maltosehydrazon .	2215	448,4	+10,3	*Galaktoseosazon* . .	2354	102,4	— 7,5
Laktosehydrazon. .	2211,5	451,9	+14,5	*Maltoseosazon* . .	3036	331,2	— 6,9
				Laktoseosazon . .	3039	228,2	— 9,2

Das Maltose- und Lävulosehydrazon wurden durch mehrstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Maltose, bezw. Lävulose und Phenylhydrazin mit der 20-fachen Menge absol. A. auf dem Wasserbade und Fällen der erkalteten Lsg. mit Ä. dargestellt. Das Maltosehydrazon, $C_{18}H_{28}O_{10}N_2$, bildet ein weifses, sehr hygroskopisches, wenig luftbeständiges Pulver, F. 130° unter Zers., das Lävulosehydrazon ein weifses, kristallinisches Pulver. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 580—82. [5/3.*].) DÜSTERBEHN.

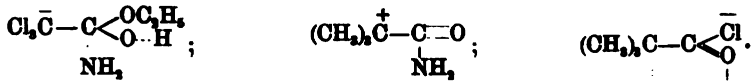
Hans Meyer, *Über Säureamidbildung und Esterverseifung durch Ammoniak.* Zumeist wendet man zur Darst. der Amide die Einw. von NH_3 auf Säurechloride an, diese Methode versagt bisweilen, u. man greift dann auf die Amidbildung aus den Säureestern zurück. Beim Zusammentreffen von Estern mit NH_3 werden Säureamide in der Regel gebildet, manchmal erfolgt jedoch Verseifung zum Ammoniumsalz, das sogar ausschliefsliches Reaktionsprod. sein kann, manchmal ist überhaupt keine Einw. wahrzunehmen. Für die Einw. können folgende zwei Rkk. in Frage kommen:

$$\text{I. } R\cdot CO\cdot OCH_3 + NH_3 = R\cdot CO\cdot NH_2 + CH_3OH;$$
$$\text{II. } R\cdot CO\cdot OCH_3 + NH_4OH = R\cdot CO\cdot ONH_4 + CH_3OH.$$

Die Entstehung des NH_4-Salzes könnte auch noch derart erklärt werden, dafs primär gebildetes Amid selbst, unter den Reaktionsbedingungen unbeständig, W. anlagert. Für gewisse, unten mitgeteilte Fälle wenigstens ist diese intermediäre Amidbildung aber als ausgeschlossen nachgewiesen worden. — Will man also die NH_4-Salzbildung möglichst hintanhalten, so mufs man trachten, das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechend zu modifizieren. Am empfehlenswertesten dazu hat sich das Digerieren des Esters mit konz., wss. NH_3 in geschlossenen Gefäfsen gezeigt. So geht *Benzoesäureester*, mit bei 0° gesättigtem, alkoh. NH_3 26 Stdn. auf 125° erhitzt, zu 16,8° (E. FISCHER, DILTHEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 844; C. **1902**. I. 745), bei 48-stdg. Stehenlassen mit wss., käuflichem NH_3 (D. 0,910) dagegen zu 60,8% in Benzamid über, und *Phenylessigester* gibt mit alkoh. NH_3 75%, mit wss. 82% des Amids. Auch die räumliche Anordnung, die besondere Konstitution des Esters, kann die Amidbildung verhindern (sterische Beeinflussung); wss. NH_3 ist z. B. gegen β-Oxy-α-naphtoesäuremethylester (III.) auch bei wochenlangem Stehen bei Zimmertemperatur ohne Einw. (bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° dagegen findet Zerfall statt, im wesentlichen unter B. von carbaminsaurem NH_4 und β-Naphtol) und ähnlich verhält sich β-Methylcinchoninsäuremethylester (V.). Im Gegensatz zu diesen Amiden entsteht Chinolinsäureamid (IV.) nach ENGLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1788; C. **94**. II. 240) glatt

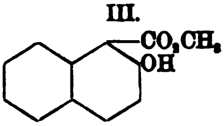
aus dem zugehörigen Ester. Ein weiterer beeinträchtigender Umstand, wenn auch von geringerem Einfluſs ist die Molekulargröſse des Esters, und da wurde gefunden, daſs die Methylester viel rascher und vollständiger in Amide übergehen, als ihre Homologen. Endlich hat sich gezeigt, daſs die Theorie von E. FISCHER und DILTHEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 844; C. **1902**. I. 745) bei Trichloressigester, Dichlorbromessigester, Tribromessigester, Fluordibromessigester, Dimethylglutarsäureester nicht zutrifft, daſs ihr aber vor allem durch die S. 747 u. weiter unten beschriebenen Verss. über die Einw. von NH_3 auf die Methylester der Alkylmalonsäuren der Boden entzogen wird.

Die Säureamidbildung verläuft offenbar in 2 Phasen (vergl. MICHAEL, J. f. pr. Chem. [2] **60**. 411; C. **99**. II. 1097). Primär entsteht ein Additionsprod., das dann unter Alkoholabspaltung zerfällt: $R\cdot \underset{NH_2}{C}\!<^{OAlk}_{O-H} \longrightarrow R\cdot\underset{NH_2}{C}{=}O + AlkOH$. Das Amid entsteht um so rascher, je geringer die Absättigung der Valenzen innerhalb der Carbonylgruppe ist, d. h. wenn mit dem C-Atom der Carbonylgruppe stark negative Komplexe verbunden sind ($\overset{-}{R}\cdot\overset{\bullet}{C}:\overset{-}{O}$). Sind die Gegensätze zwischen Carbonyl-O und -C groſs ($\overset{+}{R}\cdot\overset{\bullet}{C}:\overset{-}{O}$), so ist die Amidbildung erschwert. So gibt Trichloressigester leicht das Amid, Trimethylessigester kein Amid, Trimethylacetylchlorid dagegen quantitativ das Amid:

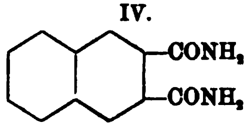


Experimenteller Teil. *Trimethylacetylchlorid*, $(CH_3)_3CO\cdot Cl$; aus Trimethylessigsäure und Thionylchlorid; geht beim Einleiten von NH_3 in die äth. Lsg. in *Trimethylacetamid* (Kristalle aus Ä.) über. — *β-Methylcinchoninsäurechlorid;* entsteht aus der S. beim Kochen mit Thionylchlorid; fast farblose Nadeln; F. 175°; fast unlöslich in den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln. — *Methylester der β-Methylcinchoninsäure* (V.), aus dem Chlorid der Säure und Methylalkohol; aus der Säure mit Diazomethan, nicht aber mit dem Alkohol und H_2SO_4. Farblose Nadeln (aus Methylalkohol); F. 177°; wird von NH_3 bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° verseift, aber nicht in Amid übergeführt. Das *Amid* entsteht aus dem Chlorid; matte, farblose Kriställchen (aus h. A.); F. 229—230°; unl. in k. W., A. u. Bzl., sehr beständig, wird von 10%ig. KOH erst beim Kochen langsam verseift, bleibt bei 3-stdg. Erhitzen mit wss. NH_3 auf 130° unverändert (die Einw. des NH_3 bei diesem Ester führt also nicht zur intermediären Amidbildung, sondern direkt zu Verseifung). — *β-Benzoylpikolinsäureäthylester* (VI.). Wird von wss. NH_3 zum *NH_4-Salz der Säure* (wl.) verseift (JEITELES, KIRPAL).

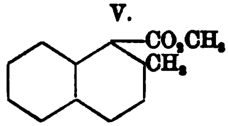
III.



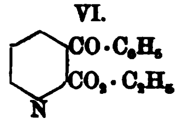
IV.



V.



VI.



Einw. von NH_3 auf die Methylester der Fettsäuren. *Methylester der n-Buttersäure.* Gibt bei 12-stdg. Schütteln mit überschüssigem, wss., konz. NH_3 84% des *Amids* (geruchlose Kristalle aus Bzl., F. 115—116°). — *Methylester der Isobuttersäure;* gibt bei 12-stdg. Stehen mit überschüssigem, wss., konz. NH_3 91% des *Amids* (Kristalle aus Bzl.; F. 129—130°); aus dem Methylester der Valeriansäure war die Ausbeute 78% an Amid, aus dem Capronsäuremethylester nach

48 Stdn. 45% des Amids (aus dem Äthylester 3%), aus dem *Arachinsäuremethylester* gegen 15% (aus dem Äthylester 0%). — Einw. von NH_3 auf die Methylester der Alkylmalonsäuren. Aus dem Ester der *Monomethylmalonsäure* und überschüssigem, wss. NH_3 entsteht nach wenigen Minuten Amid, nach 12 Stunden 93% der Theorie. F. 216—217° (korr.). — *Dimethylester der Dimethylmalonsäure;* aus der S., Thionylchlorid u. Methylalkohol oder mittels Methylalkohol u. H_2SO_4; gibt bei 24-stdg. Stehen mit konz. NH_3 81% des *Diamids* (farblose Kristalle, F. 263°, korr.). — *Diäthylmalonsäuredimethylester*, $(C_2H_5)_2C(CO_2CH_3)_2$, aus Diäthylmalonsäure, Thionylchlorid und Methylalkohol oder Methylalkohol u. H_2SO_4; farbloses, schwach riechendes Liquidum, Kp. 204—205°, verhält sich resistent gegen NH_3. — *Methyläthylmalonsäuredimethylester;* aus Methyläthylmalonsäure, Thionylchlorid u. Methylalkohol zu 53% Ausbeute; neben ihm entsteht *Methyläthylmalonaminsäuremethylester* (sll. in W.), der mit NH_3 in weiteres Diamid übergeht. (Monatshefte f. Chemie 27. 31—48. 30/1. 1906. [14/12.* 1905.] Prag. Chem. Lab. d. deutsch. Univ.) BLOCH.

Fred. Swarts, *Über die Difluorchloressigsäure.* Die B. von *Difluorbromessigsäure* erfolgt mit sehr schlechter Ausbeute, wenn Br auf Difluoressigsäure bei 160° während 40 Tagen in Ggw. von Fe einwirkt. Das Glas des Gefäfses nimmt an der Rk. teil, das Eisenbromür verwandelt sich teilweise in Fluorür, und in erster Linie entstehen bromierte Essigsäuren. — *Difluorchloressigsäure*, $CF_2Cl\cdot COOH$, bildet sich, wenn man in einem Glasballon, den man dem direkten Sonnenlicht aussetzt, über wasserfreie Difluoressigsäure Cl_2 füllt. Die Umsetzung von 12 g der S. erfordert ca. 1 Monat. Das Glas wird nicht angegriffen. F. 22,5°, Kp. 121,5°. Die S. ist flüchtiger als die anderen trisubstituierten Essigsäuren und raucht an der Luft. Sie ist stärker ionisiert als die Dichlorfluoressigsäure, $CFCl_2\cdot COOH$. Die Salze, durch Neutralisieren mit Carbonaten erhalten, sind sll. in A. und W. Aceton und Ä. fällen sie nicht aus alkoh. Lsg., Bzl. nur, wenn es in starkem Überschufs angewendet wird. *K-Difluorchloracetat*, sll., bildet leicht übersättigte Lsg., nicht zerfliefslich. *Na-Salz*, hygroskopisch. *Ba-Salz*, weifse, kristalline, sich verflüssigende M. Das *Ag-Salz* ist sehr unbeständig und zerfällt unmittelbar nach seiner B. in wss. Lsg. nach folgender Gleichung:

$$4H_2O + 2CF_2Cl\cdot COOAg = Ag_2C_2O_4 + H_2C_2O_4 + 2HCl + 4HF,$$

in alkoh. Lsg. tritt Esterifikation der durch HCl freigemachten Difluorchloressigsäure ein. Dieselbe Hydrolyse erfahren auch die Salze der Alkalien und Erdalkalien, wenn man sie mit einem Überschufs von NaOH erhitzt. Die Überführung der S. in Formiate und trihalogenierte Methane gelang nicht. Wird das Cl-Atom in dem Radikal $—CClF_2$ durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so spaltet sich sofort HF ab. Die so entstandene Fluorsäure zers. sich unmittelbar bei Berührung mit W.

Vf. hat noch feststellen können, dafs auch bifluorierter A. beim Chlorieren unter der Einw. direkten Sonnenlichtes Difluorchloressigsäure liefert. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 42—51. 6/1.* 1906. [10/12. 1905.] Gent. Lab. de chimie générale de l'Univ.) LEIMBACH.

E. E. Blaise u. **A. Courtot**, *Über die Konstitution der Dimethylvinylessigsäuren.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1904**. II. 692.) Nachzutragen ist folgendes. *Brenzterebinsäure*, $C_6H_{10}O_2$, Kp. 207°, Kp_{22}. 111°; das Ca-Salz, $(C_6H_9O_2)_2Ca\cdot 3H_2O$, verliert entgegen den Angaben der Literatur bei 100° nur 2 Mol. (nicht 2,5 Mol.) Kristallwasser, den Rest gegen 130°. *Phenylhydrazid*, $C_{12}H_{16}ON_2$, aus den Komponenten bei 130°, Kristalle aus Ä. + PAe., F. 105°. *Isocaprolakton*,

F. 6°, Kp. 203—204°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 151—56. 5/3. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

J. Bougault, *Über ein Antimontartrat.* Bei dem Vers., die Brechweinsteinsäure, $C_4H_5O_7Sb$, nach den Angaben von GUNTZ (Ann. Chim. Phys. [6] **13**. 388; C. **87**. 405) darzustellen, machte Vf. die Beobachtung, daſs dieser Körper keine einheitliche Verb., sondern ein Gemisch eines Antimontartrats mit dem Äthylester eines solchen ist, daſs der A. also nicht nur die überschüssige Weinsäure gel., sondern auch das Reaktionsprod. mehr oder weniger esterifiziert hatte. Verwendet man indessen zum Auswaschen der überschüssigen Weinsäure Aceton anstatt A., so erhält man eine einheitliche Verb. von der Zus. $C_4H_3O_6Sb$. Der Mindergehalt von 1 Mol. H_2O ist ohne Zweifel auf eine innere Esterifizierung zwischen einer Carboxyl- und Alkoholgruppe des Weinsäuremoleküls zurückzuführen. Das vom Vf. dargestellte Salz $C_4H_3O_6Sb$ bildet kleine Blättchen, die in etwa 125 Tln. W. langsam, aber völlig l. sind; die wss. Lsg. ist beständig und trübt sich beim Kochen nicht. In Berührung mit einer zur Lsg. unzureichenden Menge W. zers. sich das Salz; der nicht gel. Teil enthält mehr Sb, als der gel. Das Salz löst sich rasch in der theoretischen Menge wss. $KHCO_3$-Lsg., ebenso in Natriumacetatlsg.; Antimonäthyltartrat gibt unter den gleichen Bedingungen einen Nd. von $HSbO_2$. — A. ist also bei der Darst. von Antimontartrat zu vermeiden. Es ist zweifelhaft, ob die Verb. $C_4H_5O_7Sb$ in reinem Zustande überhaupt erhalten worden ist; wahrscheinlich waren alle Prodd. dieser Zus. Gemische des vom Vf. dargestellten Salzes mit esterartigen Verbb. Auf die gleiche Ursache dürfte auch der von GUNTZ bei der Best. der Lösungswärme von Sb_2O_3 in Weinsäure beobachtete Unterschied zwischen dem von ihm und dem von BERTHELOT ermittelten Wert zurückzuführen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 585—86. [5/3.*].) DÜSTERBEHN.

E. Duvillier, *Über die Dimethylamino-α-buttersäure.* α-Brombuttersäure reagiert bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit einer konz. wss. Dimethylaminlsg. unter B. von Dimethylamino-α-buttersäure, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot COOH$. Zur Isolierung der S. kocht man die Reaktionmasse mit überschüssigem Barytwasser, solange sich noch Dimethylamin entwickelt, fällt das Ba genau durch H_2SO_4 aus, digeriert das Filtrat mit einem geringen Überschuſs von Silberoxyd, entfernt das gel. Ag durch H_2S und dampft zur Sirupkonsistenz ein. Diesen Rückstand behandelt man etwa 8 Stunden lang bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur mit frisch gefälltem Cuprihydrat, dampft die Lsg. bei gelinder Wärme ein u. läſst das Kupfersalz über H_2SO_4 kristallisieren. Die durch Zers. des Kupfersalzes mittels H_2S gewonnene, reine *Dimethylamino-α-buttersäure* kristallisiert über H_2SO_4 in aus feinen Nadeln zusammengesetzten hygroskopischen Krusten, ll. in W. u. A. $C_6H_{13}O_2N\cdot HCl\cdot AuCl_3$, zu Warzen vereinigte Blättchen, l. bei 18° in 17,93 Tln. W., ll. in A., wl. in absol. Ä. $(C_6H_{13}O_2N\cdot HCl)_2PtCl_4$, dunkel orangerote, klinorhombische Kristalle aus W., l. bei 12° in 0,85 Tln. W., ll. in A. $C_6H_{13}O_2N\cdot HCl$, aus Nadeln bestehende Kristallmasse, sll. in W. und A. $(C_6H_{12}O_2N)_2Cu\cdot 2H_2O$, dunkelblaue Blättchen, die erst oberhalb 100° wasserfrei werden, l. bei 13° in 3,45 Tln. W., bei 14° in 2,07 Tln. A.; in der Siedehitze tritt eine teilweise Reduktion der wss. Lsg. ein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 156—59. 5/3.) DÜSTERBEHN.

Rudolf Ofner, *Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker.* (III. Abhandlung.) *Äthylphenylhydrazin* reagiert mit Glucose in essigsaurer Lsg. unter Osazonbildung viel leichter und in viel kürzerer Zeit als Methylphenylhydrazin (Monatshefte f. Chemie **25**. 1153; **26**. 1165; C. **1905**. I. 355; II. 1668). Die Ausbeute, ca. 60%, aus Glucose ist hier ebensogut wie die aus Fruk-

tose. Aus neutraler Lsg. der Glucose erhält man dagegen das Glucoseäthylphenylhydrazon, welches sich aus äthylalkoh. Lsg. mit 1 Mol. Kristallalkohol, aus methylalkoh. Lsg. nur mit $^1/_2$ Mol. Methylalkohol abscheidet. — Die Darst. dieses Osazons aus Glucose ist ein weiterer Beweis für die Unrichtigkeit des von NEUBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 959; C. **1902**. I. 860) ausgesprochenen Satzes, sek. asymmetrische Hydrazine könnten nur mit Ketosen, nicht mit Aldosen Osazone bilden.

Glucoseäthylphenylhydrazon, $C_{14}H_{22}O_5N_2$; aus Glucose, 90%igem A. und frisch gereinigtem Äthylphenylhydrazin bei zweistündigem Erhitzen unter Rückflufs. Weifse, bei Luftabschlufs ziemlich haltbare Nadeln aus absol. A. mit 1 Mol. Kristallalkohol; sintern bei 80°, sind bei 110° geschmolzen; F. der bei 100° getrockneten, alkoholfreien Verb. 116—118°; beständigere Täfelchen mit $^1/_2$ Mol. CH_3OH in methylalkoh. Lsg. dargestellt und aus wenig Methylalkohol kristallisiert vom F. 112—116°. — *Glucoseäthylphenylosazon*, $C_{22}H_{30}O_4N_4$; man löst 3,6 g Fruktose in 15 ccm W., gibt 8,2 g Äthylphenylhydrazin, 8 ccm 50%ige Essigsäure u. 2 ccm A. zu und schüttelt, oder man löst 1,8 g Glucose in 12 ccm W., versetzt mit 4,2 g Äthylphenylhydrazin, 4 ccm Eg. und 3 ccm A., läfst in geschlossenem Kolben ca. 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, setzt das 10-fache Volumen W. zu und schüttelt, oder man erwärmt das Reaktionsgemisch 3—5 Minuten auf dem Wasserbade. Citronengelbe Nadeln (aus Essigester), F. 143°. (Monatshefte f. Chemie **27**. 75—80. 30/1. 1906. [14/12.* 1905.] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

Berthelot, *Die Kohlenstoffsuboxyde*. Vf. gibt eine kurze Übersicht über die bisher dargestellten, zum Teil von ihm näher untersuchten Kohlenstoffsuboxyde (vgl. Ann. Chim. Phys. [5] **10**. 72 u. [6] **24**. 126; C. **91**. I. 779), begrüfst dann die Entdeckung des neuen Suboxyds C_3O_2 von DIELS u. WOLF (S. 1005), welches seiner Bildungsweise nach ein *Malonsäureanhydrid* sei, u. bemerkt dazu, dafs es nicht angängig sei, dieser Verb. allein den Namen „Kohlensoffsuboxyd" beizulegen, da dieser Ausdruck die Bezeichnung für eine ganze Familie von bereits bekannten und zukünftigen Verbb. sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 533—37. [5/3.*].) DÜSTERBEHN.

E. H. Büchner, *Flüssige Kohlensäure als Lösungsmittel*. Vf. hat verschiedene anorganische und organische Substanzen sowohl fl. als feste auf ihre Löslichkeit in fl. CO_2 geprüft u. teilt die untersuchten Systeme in 3 Gruppen: a) Vollständige Mischbarkeit im fl. Zustande, und eine Löslichkeitslinie, welche über ihre ganze Breite unter der kritischen Linie läuft, zeigt sich bei p-Dichlorbenzol, Essigsäure(?), Kampfer(?), Äthylalkohol(?), CS_2 (KUENEN), Äther, Pentan, Amylen, Acetylen, Benzol, p-Xylol. b) Die Löslichkeitslinie schneidet die kritische: es gibt eine kritische Temperatur einer gesättigten Lsg. bei Naphtalin, Phenanthren, Jodoform, p-Dibrombenzol, Borneol, substituierten Phenolen (aufser Nitrophenol), p-Chlor-(Brom-)nitrobenzol, 1,2,3- u. 1,3,2-Dichlornitrobenzol, Phtal- u. Bernsteinsäureanhydrid, α-Naphtylamin, Harnstoff, Benzamid u. fast allen anorganischen Substanzen, Gase ausgenommen. c) Beschränkte Löslichkeit der Fll. findet sich bei: Propyl-, Butyl-, Isobutylalkohol, Bromoform, alles Systeme, bei welchen die Löslichkeit bei Erwärmung zunimmt; ferner bei Urethan, Thymol, o-Nitrophenol, Nitrobenzol, den unter b) nicht genannten Mono- u. Dichlornitrobenzolen, o-Bromnitrobenzol, wo die gegenseitige Löslichkeit bei Erhitzung abnimmt. Es scheinen also die flüchtigen Substanzen in allen Verhältnissen in fl. CO_2 l. zu sein (Alkohole und W. ausgenommen); nicht oder wenig flüchtige aber sind im allgemeinen fast unl. Der Lage des F. entsprechend, bleibt entweder neben der Lsg. in CO_2 die feste Substanz bestehen, oder es bildet sich eine zweite fl. Schicht. Jenes geschieht im allgemeinen bei Verbb. mit FF., höher als ca. 60°; bei solchen Systemen finden wir dann auch die

von SMITS entdeckte Erscheinung einer kritischen Temperatur bei einer gesättigten Lsg. (Typus: Ätheranthrachinon).

2. Der bis jetzt als selten betrachtete Entmischungstypus mit einem unteren kritischen Punkte wurde bei der CO_2 sehr oft beobachtet. — 3. Es wurden verschiedene Beispiele gefunden, bei denen ein unterer kritischer Punkt bei unterkühlten Fll. auftrat. — 4. Die fl. CO_2 unterscheidet sich stark von anderen kondensierten Gasen, wie SO_2 und NH_3, welche anorganische Salze leicht lösen, oder wie HCl, HBr, HJ, H_2S, in denen viele organische Körper reichlich l. sind. Es steht, im Gegenteil, dem fl. Cyan näher, das ebenfalls nur ein sehr geringes Lösungsvermögen zeigt.

Aus den Einzelresultaten der Unters. sei folgendes mitgeteilt: Carbonate wie $CaCO_3$ und Na_2CO_3, Halogensalze wie KBr, KJ und HgJ_2 waren in CO_2 unl. die Löslichkeit von Jod beträgt noch nicht 5%. C_6H_6 und CO_2, von denen DEWAR (1880) behauptet hat, daſs sie zwei fl. Schichten bilden, mischen sich wahrscheinlich in allen Verhältnissen. p-Xylol, Amylen und Pentan zeigen ebenfalls nur eine fl. Phase: 38% C_5H_{10} in CO_2-Lsg. kritische Temperatur T_k 103°, 31,5% C_5H_{12} in CO_2-Lsg. T_k 85°, 47,5% 100°, 80% 160°. Die Lsg. mit 31,5 u. 47,5% C_5H_{12} wird bei —75° ganz fest, die Lsg. mit 80% C_5H_{12} ist noch bei —90° fl. Phenanthren ist praktisch unl. Eine Lsg. mit 1% Naphtalin, T_k 33,5°, war schon unter 0° gesättigt. Die erste kritische Temperatur der gesättigten Lsg. liegt bei 34,5°, der zweite kritische Punkt niedriger als 64° u. bei kleinerer Konzentration als 54%. C_2H_5OH in CO_2-Lsg. entmischt sich nicht im Temperaturgebiet von —60 bis +200°, eine Lsg. mit 36,5% C_3H_7OH entmischt sich bei —24°, mit 57,5% bei —30°, Isobutylalkohol zeigt Entmischung in 51,5%ig. Lsg. bei —22°, Butylalkohol in 29,4%ig. Lsg. bei —19°, in 38,3%ig. Lsg. bei —17°, in 44,5%ig. Lsg. bei —20°, der obere kritische Punkt liegt etwa bei —18° mit ca. 35%ig. A. Aus den Verss. ergibt sich die Analogie der fl. CO_2 mit CS_2.

Lävulinsäure zeigt schon bei Zimmertemperatur zwei fl. Schichten, Essigsäure löst sich schon bei —18° zu 21%. Salol ist nur beschränkt l., T_k der einen Schicht 33°. Urethan (F. 54°) zeigt einen unteren kritischen Punkt. Eine Lsg. mit 4% Urethan ist bei 23,5° gesättigt u. teilt sich bei 30,5° in zwei Schichten, von denen sich die obere bei 37° wieder ganz in Dampf verwandelt, während die untere, die fl. Urethan mit gelöstem CO_2 ist, bis zu ihrer gewöhnlichen kritischen Temperatur bestehen bleibt. Bei 25° zeigt das System mit 24% Urethan einen Quadrupelpunkt, an dem festes u. geschmolzenes Urethan unter fl. CO_2 u. ihrem Dampf existieren. Harnstoff und Benzamid sind unl., p-Toluidin hat einen Quadrupelpunkt bei 32°, Diphenylamin und α-Naphtylamin sind swl. Das System Bromoform—CO_2, das seinen Quadrupelpunkt bei —5° hat, ist mit 3,7% $CHBr_3$ bei —32° gesättigt und hat dann T_k 36°; mit 4,9% bei —30°, T_k 37°; mit 35,2—67,7% bei —5°; mit 92,1% bei —3,5° gesättigt. Es ist wahrscheinlich, daſs sich die gegenseitige Löslichkeit bei Temperatursteigerung vergröſsert. Jodoform ist unl. Die Löslichkeitskurve für $C_6H_4Cl_2$, deren eigentümlicher Verlauf aus den nachfolgenden Daten hervorgeht, bleibt ganz unter der kritischen Linie: mit 1,2% gesättigt bei —33°, T_k 34°, mit 8,5% bei 5°, T_k >70°, mit 34,3% bei +22°. Die Löslichkeit von $C_6H_4Br_2$ ist viel kleiner als die von $C_6H_4Cl_2$, entsprechend der Regel von CARNELLEY und HENRY, daſs die Reihe der Löslichkeiten = der Reihe der FF. Eine kritische Temperatur der mit 1,5% gesättigten Lsg. tritt bei 33° auf.

Für o-Chlornitrobenzol liegt der Quadrupelpunkt bei 7° mit 11%ig. fl. Phase, die Löslichkeit der zweiten $C_6H_4NO_2Cl$-reicheren Fl. in der ersten nimmt bei höherer Temperatur ab. Bei 2° ist alle feste Substanz in Lsg. gegangen. Bei 23° trennt sich die eine Fl. in 2 Schichten. Mit dem System des ähnlich wie die o-Verb. sich verhaltenden m-Chlornitrobenzols, konnte Vf. einen unteren kritischen Punkt meta-

stabiler Fll. konstatieren. Ein Gemisch mit 38% $C_6H_4NO_2Cl$ über 18° erwärmt, läfst aus 3 Phasen bei 10,5° eine einzige homogene, fl. Phase entstehen, welche erst unter 0° plötzlich auskristallisiert, sich aber, falls man sie vor dem Auskristallisieren wieder erwärmt, bei 10,5° wieder in zwei Schichten zu trennen beginnt. p-Chlornitrobenzol zeigt wieder eine gesättigte Lsg. mit einer kritischen Temperatur 37°. Die Löslichkeitskurve ist entsprechend dem höheren F. wieder aufgerückt. Wenn es auch in diesem System keine nebeneinander bestehenden Fll. gibt, so ist die p-Verb. wahrscheinlich doch zu derselben Klasse zu rechnen, wie die o- und m-Verb. o-Bromnitrobenzol zeigt einen Quadrupelpunkt bei 17°, bei Temperaturen unter 0° mischen sich auch hier die Fll. vollständig. T_k der ersten Fl. (Lsg. in CO_2) 33,5°. p-Bromnitrobenzol ist unl. Die 6 Dichlornitrobenzole zeigen im allgemeinen dasselbe Verhalten wie die Monochlorderivate. Der Quadrupelpunkt liegt bei dieser Klasse von Verbb. ca. 27° unter dem F. Bei 1,4-$C_6H_4ClNO_2$ und 1,3,2-$C_6H_3Cl_2NO_2$ erreicht die Lsg. die kritische Temperatur, bevor sie zu dem Quadrupelpunkt gelangen kann. Also wird dieser unmöglich. Wenn 1,2,3-$C_6H_3NO_2Cl_2$ eine Ausnahme macht, so hängt dies vielleicht mit der kleineren Löslichkeit zusammen. Die Fll. der Systeme 1,2,4- u. 1,4,2-$C_6H_3Cl_2NO_2$ + CO_2 lassen sich wieder unterkühlen und mischen sich unter 0° vollständig. Nitrobenzol selbst zeigt ebenfalls beschränkte Mischbarkeit, bei 30° bildet eine Lsg. mit 28% $C_6H_5NO_2$ zwei Schichten und einen unteren kritischen Punkt. Borneol ist swl., ein 3%ig. System wird aber bei 70° vollständig homogen. Thymol mit einem Quadrupelpunkt bei 28° ist beschränkt l., ebenso m-Chlorphenol. Das o-Nitrophenol + CO_2-System ist in 1,9%ig. Lsg. bei —52° gesättigt, T_k 39°; in 4,2%ig. Lsg. bei —8,5°; in 8,4%ig. Lsg. bei +11,5°, Entmischungstemperatur 32,5°; in 21,2%ig. Lsg. bei 14°, Entmischungstemperatur 25°; in 33,8%ig. Lsg. bei 15°, Entmischungstemperatur 26°; in 60,7%ig. Lsg. bei 20° gesättigt. Die Löslichkeitskurve zeigt die von ALEXANDEJEW beim System Salicylsäure-Wasser aufgefundene Eigentümlichkeit, in dem Konzentrationsgebiet, wo später Entmischung auftritt, fast horizontal zu verlaufeu. (Z. f. physik. Ch. **54**. 665—88. 13/3. 1906. [Okt. 1905.] Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

J. Emerson Reynolds, *Untersuchungen über Silicium. X. Teil. Siliciumthiocyanat. Siliciumthiocyanat*, $Si(SCN)_4$, entsteht am besten durch langes Digerieren von Bleithiocyanat und Siliciumtetrachlorid in Bzl. Das Bleisalz reagiert hierbei nur mit einer Thiocyangruppe, u. als Nebenprod. entsteht die gelbe kristallinische *Verb. PbCl(SCN)*, während das Siliciumthiocyanat in Lsg. bleibt. Letztere Verb. bildet weifse Kristalle, die sich mit Feuchtigkeit unter Gelbfärbung zers. F. 143,8° (korr.), Kp. 314,2° (korr.). Nach den Rkk. der Verb. kommt der Thiocyangruppe die angegebene Konstitution zu, während sich früher beim Phosphortrithiocyanat eine Art Tautomerie ergeben hatte. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 17—18. 29/1. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

Ernst Schmidt, *Über Xanthinbasen*. Durch die Publikation von BERGELL u. RICHTER über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und diuretischer Wrkg. in der Puringruppe (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 1. 655; C. **1905**. II. 346) veranlafst, teilt Vf. die Ergebnisse seiner in Gemeinschaft mit **W. Schwabe** ausgeführten Arbeit über Alkyltheophylline mit, sich die Publikation der Gesamtunterss. vorbehaltend. Die Alkyltheophylline wurden zum geringen Teil durch Einw. von Jodalkyl auf Theophyllinsilber, zum gröfseren Teil durch Alkylierung von Theophyllinkalium in Ggw. von A. dargestellt. — *Äthyltheophyllin*, $C_7H_7(C_2H_5)O_2N_4$, weifse Nadeln, F. 154°, ll. in h., etwas schwerer in k. W. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot HCl + 2H_2O$, weifse Nadeln, in Ggw. von W. ebenso wie das Hydrobromid und Sulfat in die

Komponenten zerfallend. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot HBr$, weiße Nadeln. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot H_2SO_4$, weiße Nadeln. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$, gelbe Nadeln, F. 224°. $(C_9H_{12}O_2N_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, rotgelbe Tafeln, F. gegen 274°. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot HgCl_2$, weiße Nadeln. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot Hg(CN)_2$, farblose Nadeln. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot AgNO_3$, durchsichtige, rhombische Tafeln. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot CH_3J$, blaßgelbe Nadeln, F. 182°. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln, F. 190°. $(C_9H_{12}O_2N_4 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, dunkel rotgelbe Nadeln, F. gegen 250°. Ein Jodäthylat ließ sich nicht darstellen.

Propyltheophyllin, $C_7H_7(C_3H_7)O_2N_4$, Nadeln, F. 99—100°, ll. in W. — *Isopropyltheophyllin*, Nadeln, F. 140°, ll. in W. — *Benzyltheophyllin*, $C_7H_7(C_7H_7)O_2N_4$, weiße, dem Kaffeïn sehr ähnliche Nadeln, F. 158°, swl. in W. $C_{14}H_{14}O_2N_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln, F. 104°, zerfällt wie das Pt-Salz in verd. Lsg. in seine Komponenten. $(C_{14}H_{14}O_2N_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, rotgelbe Nadeln, F. gegen 250°. (Apoth.-Ztg. **21**. 213—14. 17/3. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Gilbert Thomas Morgan u. **William Ord Wootton**, *Ein Beitrag zum Studium der beständigen Diazoverbindungen. Vorläufige Notiz. p-Aminobenzanilid*, von dem früher (J. Chem. Soc. London **87**. 938; C. **1905**. II. 467) ein beständiges Diazocarbonat und ein entsprechendes Nitril beschrieben worden sind, liefert auch ein *Diazoniumpikrat*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, das bei Ggw. von HCl gefällt wird. Dasselbe ist unl. in W. und kristallisiert aus A. in gelben Nadeln, die sich bei 132° zers. Es explodiert nicht auf Schlag. Die alkal. Lsg. liefert mit β-Naphtol einen Nd. von *Benzoyl-p-aminobenzolazo-β-naphtol*. Quecksilberacetamid liefert mit den Diazoniumlsgg. beständige, wl. Additionsprodd., wie z. B. $C_6H_5 \cdot N_2Cl$, $Hg(NHCO \cdot CH_3)_2$ aus Benzoldiazoniumchlorid. Ähnliche Verbb. liefern die substituierten Aniline und ihre Homologen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 23. 29/2. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

H. W. Bresler, **W. H. Friedemann** und **J. Mai**, *Über die Einwirkung von Diazohydraten auf Oximinoverbindungen.* Die in früheren Abhandlungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3418; **25**. 1685; **32**. 1546; C. **92**. I. 169; II. 109; **99**. II. 101) beschriebene Rk. wurde weiter untersucht, und es ergaben sich folgende Erfahrungen: 1. Die Einführung positiver Gruppen in die Oxime übt einen günstigen Einfluß auf den Verlauf der Rk. aus. — 2. Negative Radikale schwächen die Reaktionsfähigkeit der Oxime u. können dieselbe ganz aufheben. — 3. Beständige Verbb. erhält man nur bei den niederen Gliedern der homologen Reihen.

Dargestellt wurden folgende Verbb.: *3-Methylbenzoldiazobisacetoxim*, $C_{13}H_{20}O_2N_4$. B. aus Acetoxim und diazotiertem m-Toluidin in Ggw. von NaOH (das Rohprod. wird durch Lg. von Nebenprodd. befreit). Gelbliche Nadeln aus A., F. 125°, ll. in Ä., Bzl., schwerer in A. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. blau. — *2-Methylbenzoldiazobisacetoxim*, $C_{13}H_{20}O_2N_4$. B. analog voriger Verb. aus o-Toluidin. Gelbe Nadeln (aus Ä.), F. 89°, l. in Ä., Bzl., Lg. Eisenrk. grünblau. Die Verb. ist sehr zersetzlich. — *2,5-Dimethylbenzoldiazobisacetoxim*, $C_{14}H_{22}O_2N_4$, aus diazotiertem Amino-p-xylol und Acetoxim. Gelbliche Nadeln, F. 99°, ll., sehr zersetzlich; Eisenrk. blaugrün. — *2,4-Dimethylbenzoldiazobisacetoxim*, $C_{14}H_{22}O_2N_4$, Blättchen (aus A. + Ä.), F. 87°. — *Pseudocumoldiazobisacetoxim*, $C_{15}H_{24}O_2N_4$, bräunliche Nadeln (aus Lg.), F. 98°. — *4-Methoxybenzoldiazobisacetoxim*, $C_{13}H_{20}O_3N_4$, aus diazotiertem p-Anisidin und Acetoxim; Kristalle (aus Methylalkohol), F. 125°, Eisenrk. grünblau, dann violett. — *4-Äthoxybenzoldiazobisacetoxim*, $C_{14}H_{22}O_3N_4$, fast farbloses Kristallpulver (aus A.), F. 125—127°. — *p-Carboxybenzoldiazobisacetoxim*, $C_{13}H_{18}O_4N_4$, aus diazotierter p-Aminobenzoesäure und Acetoxim. Weißgelbes Pulver, ll. in h. A., Bzl., unl. in Lg., Ä.; die Lsg. des NH_4-Salzes gibt mit $FeCl_3$ einen schwarzen, mit Cu-Acetat einen grünschwarzen, mit Sublimat einen gelben Nd. Das Ag-Salz,

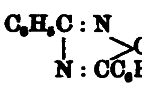
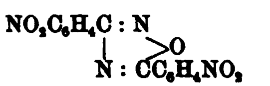
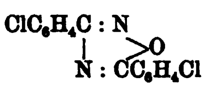
$Ag \cdot C_{18}H_{17}O_4N_4$, verpufft beim Erhitzen. — *Benzoldiazobismethyläthylketoxim*, $C_{14}H_{22}O_2N_4$, aus Diazobenzol und Methyläthylketoxim. Kristalle aus 75%ig. A., F. 95°. Eisenrk. blaugrün. — *Benzoldiazobisdiäthylketoxim*, $C_{16}H_{26}O_2N_4$, Kristalle, F. 55°, Eisenrk. grünblau, dann grün. — *p-Toluoldiazobispropionaldoxim*, $C_{13}H_{20}O_2N_4$, aus diazotiertem p-Toluidin und Propionaldoxim. Farblose Kristalle (aus Lg.), beginnt bei 74° zu schm. und zers. sich dann bald; ll. in Bzl., Ä. — *Benzoldiazobis-4-dimethylaminobenzaldoxim*, $C_{24}H_{28}O_2N_6$, aus Diazobenzol und Dimethylaminobenzaldoxim. Schwach gelbe Nadeln (aus Chlf. + $CH_3 \cdot OH$), F. 183—185°, swl. — *p-Toluoldiazobisdimethylaminobenzaldoxim*, $C_{25}H_{30}O_2N_6$, gelbe Nadeln (aus Chlf. + $CH_3 \cdot OH$), F. 167°. — *4-Methoxybenzoldiazobis-4-dimethylaminobenzaldoxim*, $C_{25}H_{30}O_3N_6$, gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 162°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 876—83. 3/10. [20/2.] Bern.) Prager.

Hartwig Franzen und **F. Zimmermann**, *Über die Einwirkung von Amylnitrit auf Oxime.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vergl. Minunni u. Ciusa, S. 233.) Benzaldoxim liefert in Ä.- oder Bzl.-Lsg. mit Amylnitrit unter Kühlung *Azobenzenylhyperoxyd*, in der Wärme dagegen *Dibenzenylazoxim*, indem wohl auch in diesem letzteren Falle zunächst Azobenzenylhyperoxyd entsteht und sich unter Wasserabspaltung umlagert.

Zur Darst. von *Azobenzenylhyperoxyd*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 = (C_6H_5CH:NO-)_2$, wurden 10 g Benzaldoxim in Ä. unter Kühlung mit W. der Einw. von 15 g Amylnitrit überlassen. Gelbe Nadeln, F. 105°. Die Rk. verläuft nach dem Schema:

$$2C_6H_5CH:NOH + 2C_5H_{11}ONO = (C_6H_5CH:NO-)_2 + 2C_5H_{11}OH + 2NO.$$

Dieselbe Verb. entsteht auch bei Einw. von Äthylnitrit, während beim 4-stdg. Kochen von Benzaldoxim (10 g) in Bzl. mit Amylnitrit (10 g) am Rückflußkühler das *Dibenzenylazoxim*, $C_{14}H_{10}ON_2$ (Formel I.), F. 108°, entstand. Analog wurden aus m-Nitrobenzaldoxim mit Amylnitrit a) in der Kälte das *m-Nitroazobenzenylhyperoxyd*, $C_{14}H_{10}O_6N_4 = (NO_2C_6H_4CH:NO-)_2$, gelblichweißer Körper, F. 124°, unl. in A., Ä., Lg. und Bzl., und b) bei 2-stünd. Kochen das *m-Nitrodibenzenylazoxim*, $C_{14}H_8O_5N_4$ (Formel II.), aus Xylol gelblichweiße Nadeln, F. 184°, unl. in W., A., Ä., Lg., ll. in h. Xylol. — Das bei längerem Sieden von m-Chlorbenzaldoxim (10 g) in Bzl. mit 15 g Amylnitrit am Rückflußkühler erhaltene *m-Chlordibenzenylazoxim*, $C_{14}H_8ON_2Cl_2$ (Formel III.) bildet einen weißen Nd., F. 115°. —

I.  II.  III. 

Bei Einw. von Amylnitrit (und ebenso Äthylnitrit) auf Anisaldoxim in Ä. unter Kühlung mit W. entsteht das *p-Methoxyazobenzenylhyperoxyd*, $C_{16}H_{16}O_4N_2 = (CH_3OC_6H_4CH:NO-)_2$, braune, glänzende Blättchen, F. 119,5°. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 253—56. 24/2. Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.) Roth-Breslau.

A. Vial, *Über einige Salze der o-Benzolsulfosäure.* Die im folgenden beschriebenen Salze sind entweder aus der freien S. und dem betreffenden Carbonat oder durch Umsetzung des Ba-Salzes mit dem betreffenden Sulfat dargestellt worden. — $(C_6H_5O_4S)_2Ba \cdot H_2O$, weiße, durchscheinende Tafeln oder aus Nadeln zusammengesetzte Kristallmassen, l. in W. von 15° zu 10%, in W. von 100° zu 60%. — $(C_6H_5O_4S)_2Sr \cdot 3H_2O$, weiße, orthorhombische Kristalle, a : b : c = 2,026 : 1 : 0,6923, l. in W., oder kleine, weiße, tannennadelähnliche Kristalle. — $(C_6H_5O_4S)_2Ca \cdot 3H_2O$, weiße, aus kleinen Nadeln zusammengesetzte Kristallmasse, l. in W. mit gelber Farbe. — $(C_6H_5O_4S)_2Pb \cdot H_2O$, weiße, aus feinen Nadeln zusammengesetzte, watteähnliche Kristallmasse, l. in W. — $C_6H_5O_4S \cdot Ag$, weiße, am Licht sich schwärzende

Kristallmasse, ll. in W. — $(C_6H_5O_4S)_2Cu \cdot 2,5H_2O$, gelblichgrüne, monokline Prismen, a : b : c = 1,9335 : 1 : 1,7312, zx = 90° 46′. — $(C_6H_5O_4S)_2Cd \cdot 2H_2O$, weifse, tannennadelähnliche Kristalle, l. in W. — $(C_6H_5O_4S)_2Fe \cdot 2H_2O$, schwarze, durchscheinende Blättchen, l. in W. mit schwach grünlicher Farbe. — $(C_6H_5O_4S)_6Al_2 \cdot 14H_2O$, schwach grauweifse, aus feinen Nadeln zusammengesetzte Kristallmasse, l. in Wasser. — $(C_6H_5O_4S)_6Cr_2 \cdot 7H_2O$, grüne, körnige M., ll. in W. — $(C_6H_5O_4S)_2Ni \cdot 3H_2O$, smaragdgrüne, trikline, in W. ll. Kristalle, a : b : c = 1,0098 : 1 : 0,6991, xy = 98° 20′, yz = 86° 38′, zx = 93° 40′. — $(C_6H_5O_4S)_2Co \cdot 4H_2O$, hyacinthenfarbene, monokline Tafeln, a : b : c = 1,1641 : 1 : 0,5388, zx = 94° 30′. — $(C_6H_5O_4S)_2Mn \cdot 5,5H_2O$, schwach rosa gefärbte, trikline Kristalle. — $(C_6H_5O_4S)_2Zn \cdot 5,5H_2O$, grofse, weifse, trikline Kristalle. — $(C_6H_5O_4S)_2Mg \cdot 5,5H_2O$, weifse, in W. ll. Tafeln. — $C_6H_5O_4S \cdot Na \cdot 1,5H_2O$, weifse, orthorhombische Tafeln. — $C_6H_5O_4S \cdot Na \cdot 0,5H_2O$, weifse, fächerförmig gruppierte Nadeln. — $C_6H_5O_4S \cdot K$, weifse Blättchen oder zu Büscheln vereinigte Nadeln. — $C_6H_5O_4S \cdot NH_4$, monokline Tafeln. — $C_6H_5O_4S \cdot Li \cdot H_2O$, weifse, anscheinend monokline Tafeln. — Die kristallographischen Bestst. sind von Prost ausgeführt worden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 159—65. 5/3. Lyon. Chem. Inst. Lab. von Barral.)

Düsterbehn.

Henri Wuyts, *Einwirkung der organischen Disulfide auf die Halogenorganomagnesiumverbindungen. Methode zur Synthese der gemischten Sulfide.* Die organischen Disulfide, ausgenommen diejenigen mit sehr hohem Mol.-Gew., reagieren mit den Organomagnesiumverbb. unter B. eines Gemisches von Thiol und Monosulfid. Geht man von Disulfiden mit zwei gleichen Radikalen und einer Organomagnesiumverb. aus, deren Radikal von denen des Disulfids verschieden ist, so erhält man gemischte Sulfide: R·S·S·R + R′·Mg·X = R·S·R′ + R·S·Mg·X. Aus 3 Mol. C_2H_5MgBr (32,7 g C_2H_5Br, 7,3 g Mg und 65 g Ä.) und 1 Mol. Phenyldisulfid (21,8 g) erhält man auf diese Weise 10,3 g *Thiophenol*, Kp. 168—169° (korr.), $D^{15}{}_4$. 1,081, u. 12,3 g *Äthylphenylsulfid*, Kp. 204,5—205,5° (korr.), $D^{15}{}_4$. 1,024, aus 2 Mol. α-Naphtylmagnesiumbromid und 1 Mol. Phenyldisulfid 9,3 g Thiophenol und 18 g *Phenyl-α-naphtylsulfid*, Kp_{43}. 255—256°, $D^{15}{}_4$. 1,167, erstarrt bei 0° und kristallisiert dann aus A., F. 41,5°. Aus 3 Mol. Isobutylmagnesiumchlorid (27,8 g C_4H_9Cl, 7,3 g Mg, 35 g Ä.) und 12,2 g Äthyldisulfid, verd. mit dem gleichen Volumen Ä., entstanden Äthylmerkaptan u. 6 g *Äthylisobutylsulfid*, bewegliche Fl. von kräftigem, nicht unangenehmem Geruch, Kp. 132—134° (korr.), $D^{15}{}_4$. 0,8337, $n_D{}^{15}$ = 1,44677. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 166—69. 5/3. Brüssel. Freie Univ.)

Düsterbehn.

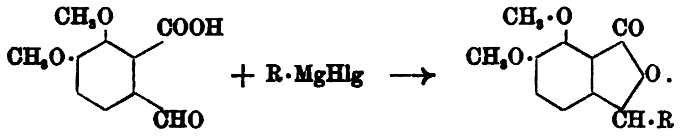
Frederick Daniel Chattaway, *Die Einwirkung des Lichts auf Benzaldehydphenylhydrazon.* Vf. hat die von Fischer (Liebigs Ann. **190**. 135) beobachtete Rötung der beständigen α-Modifikation des Benzaldehydphenylhydrazons näher untersucht und findet, dafs die Ggw. oder Abwesenheit von Luft ohne Wrkg. ist. Der Farbenwechsel beruht wahrscheinlich auf einer umkehrbaren Umlagerung der Hydrazinokonfiguration in die Azokonfiguration:

$$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot C_6H_5.$$

Wenn die Färbung ihr Maximum erreicht hat, gleicht sie der des Azobenzols. Die gegebene Erklärung wird durch die Tatsache gestützt, dafs Benzaldehyddiphenylhydrazon und Benzaldehydbenzylphenylhydrazon, bei denen der genannte Umlagerungstypus ausgeschlossen ist, am Licht keine Farbenveränderung erleiden. Vf. spricht schliefslich die Ansicht aus, dafs das Ausbleichen organischer Farbstoffe am Sonnenlicht möglicherweise auf einer ähnlichen umkehrbaren Umlagerung beruht. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 36—37. 9/2. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!)

Posner.

E. Mermod u. **H. Simonis**, *Über einige Alkylmekonine.* Wie Vff. vor kurzem in Gemeinschaft mit MARBEN (S. 236) nachwiesen, reagiert die *Opiansäure mit Alkylmagnesiumsalzen* unter B. von *Alkylmekoninen:*



Die Ausbeuten bei den früheren Verss. waren — hauptsächlich wegen der Unlöslichkeit der getrockneten Opiansäure in Äther. — meist recht gering, sie liefsen sich aber um 50% erhöhen, sobald das Gemisch während der ganzen Dauer der Umsetzung durchgerührt wurde. Zur Ausführung derartiger Rkk., wie auch zur *Darst. der Alkylmagnesiumsalze*, empfehlen Vff. daher einen App., bei welchem das Kugelrohr des Kühlers an beiden Enden so weit ausgezogen ist, dafs für den hindurchgeführten Rührer nur ein ganz geringer Spielraum bleibt. In das Kühlrohr ist unten ein Loch eingeblasen und oben ein seitliches Trichterrohr eingesetzt; der Rührer wird durch eine MAMLOCKsche Turbine bewegt, an welche er mit einem Stückchen Gummischlauch angeschlossen ist. Die nach erfolgter Auflösung des Mg durch die seitliche Allonge allmählich zugegebene äth. Suspension der Opiansäure fliefst durch das untere Loch im Kühlrohr in die GRIGNARDsche Lsg. ein; auf gleichem Wege wird nach beendigter Umsetzung auch das zur Zers. der entstandenen Mg-Doppelverb. erforderliche Eiswasser + verd. Säure hinzugefügt. — Das *Äthylmekonin*, $C_{12}H_{14}O_4$, wurde so zu 86% der Theorie erhalten; monokline Prismen aus A.; F. 98°; die in der früheren Abhandlung erwähnte, bei 48° schm. Verb. ist lediglich ein in A. ll. Nebenprod. — Das *n-Propylmekonin*, $C_{13}H_{16}O_4$, wurde zu 70% der Theorie gewonnen; Nadeln aus A.; F. 76°. — Die Ausbeute an dem aus verd. A. in Nadeln vom F. 61,5° kristallisierenden *i-Propylmekonin* war etwas geringer. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 897—99. 10/3. [26/2.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

D. Vorländer, *Über kristallinisch-flüssige Substanzen.* Das Vorkommen einer doppelbrechenden fl. Phase beim Schmelzen (vergl. O. LEHMANN, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904; R. SCHENCK, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig 1905) wurde beim Silberjodid, den Cholesterinacylen (REINITZER, Monatshefte f. Chemie **9**. 435), und dem Azoxyanisol- und -phenetol (GATTERMANN, RITSCHKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1738) sowie später beim p-Azoxybenzoesäureäthylester (VORLÄNDER, MEYER, LIEBIGs Ann. **320**. 122; C. **1902**. I. 722; MEYER, DAHLEM, LIEBIGs Ann. **326**. 331; C. **1904**. I. 1130; LEHMANN, l. c.) beobachtet. — Die Azoxyanisole und Azoxybenzoesäureester zeigen eine teilweise Analogie, indem das Auftreten einer kristallinisch-fl. Phase durch die Azoxygruppe u. die p-Stellung der Substituenten hervorgerufen wird. — Die o- und m-Verbb. zeigen diese Erscheinung nicht. Während aber bei den bisher untersuchten Äthern des *p-Azoxyphenols* (s. o., sowie RISING, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 43; C. **1904**. I. 653) — *n-Propyläther* (1. F. 116°; 2. F. 122°) — stets ein doppelter F. gefunden wurde, bleibt bei den p-Azoxybenzoesäureestern diese Erscheinung auf den Äthylester beschränkt. — *FF. der p-Azoxybenzoesäureester: Methyl:* 203°; *n-Propyl:* 103°; *Isopropyl:* 96°; *n-Butyl:* 105°; *Isoamyl:* 122°; *Allyl:* 88—89°; *Benzyl:* 147°.

In der Erwägung, dafs die B. des kristallinisch-fl. Zustandes durch dieselben Atomgruppen hervorgerufen oder begünstigt werden könnte, welche auch andere physikalische Eigenschaften, wie Lichtbrechung, Farbe etc., beeinflussen, hat der Vf. die *Ester der p-Azoxyzimtsäure*, das *p-Azoxybenzalacetophenon*, die *Acylverbb.*

des p-Oxybenzalazins und die *p-Acetyloxyzimtsäure* auf obige Eigenschaft hin untersucht. Die p-Azoxyzimtsäureester zeigten mit Ausnahme der Benzylester einen doppelten F. und sind im Gegensatz zu dem sehr schwach gelb gefärbten Azoxybenzoesäureestern citronengelb. — Während bei dem p-Azoxybenzophenon u. p-Azoxybenzonitril kein doppelter F. gefunden wird, besitzt das *p-Azoxybenzalacetophenon* diese Eigenschaft.

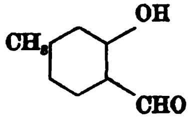
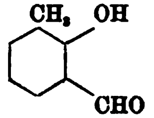
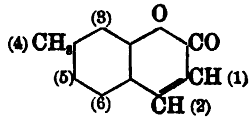
Wie bei dem Anisaldazin und p-Äthoxybenzalazin, tritt auch bei der *Acetyl- und Benzoylverb. des p-Oxybenzalazins* eine kristallinisch-fl. Phase auf. — *p-Oxybenzalazin*, F. ca. 268° unter Zers. — Das *p-Acetoxybenzalazin* wurde aus dem Azin und Acetanhydrid in alkal. Lsg. oder aus Acetyl-p-oxybenzaldehyd und Hydrazin erhalten; gelbliche Tafeln aus Bzl.; 1. F. 185°; 2. F. 192°. — Das *p-Benzoyloxybenzalazin*, aus dem Azin und Benzoylchlorid in alkal. Lsg.; Nadeln aus Bzl. oder Bzl. + Chlf.; 1. F. 227°; 2. F. ca. 290°. — *p-Benzosulforyloxybenzalazin*, F. 167°. — *p-Carboxäthyloxybenzalazin*, F. 170°. — Das aus Salicylaldehyd dargestellte *o-Methoxybenzalazin* (F. 143°) und *o-Acetoxybenzalazin* (F. ca. 190°), sowie die entsprechenden m-Verbb. zeigen nicht die Eigenschaften des doppelten F. — Das *Anisaldazin* verliert diese Eigenschaft durch Einführung O-haltiger Reste (*Azin* aus *Piperonal*, F. 203°, aus *Vanillin*, F. 176°, aus *Acetylvanillin*, F. 158°) oder beim Ersatz von OCH_3 durch NH_2, $N(CH_3)_2$ u. NO_2 (*p-Aminobenzalazin*, F. ca. 248° [vergl. dazu Walther, Kausch, J. f. pr. Chem. [2] **56**. 113; C. **97**. II. 938], *p-Dimethylaminobenzalazin*, F. 250—253° unter Zers., *p-Nitrobenzalazin*, F. ca. 300° unter Zers.). — Die *p-Acetylcumarsäure* (F. ca. 195°) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus W. zwischen 200 u. 205° zu einer trüben Fl.; beim Erkalten der über dem F. erhitzten, klaren Fl. verwandelt sich ein Teil in die anisotrope, doppelbrechende Fl., ein Teil erstarrt kristallinisch. — Im Gegensatz zu der p-Methoxyzimtsäure zeigen ihr Methyl- und Äthylester (Liebigs Ann. **294**. 295) keine kristallinisch-fl. Phase. — Das gelbe p-Oxybenzalazin wird durch Einführung der Acyle und Alkyle fast entfärbt; die B. der anisotropen Fl. geht hier parallel mit der Entfärbung. — Der Einfluſs der Oxalkyle und Oxacyle mit dem der ungesättigten Gruppen N_2O, C : C·CO, C : N·N : C entspricht nach den vorliegenden Unterss. der durch den Eintritt von Oxyalkyl etc. bewirkten gänzlichen Umgestaltung ungesättigter Verbb. im chemischen Verhalten und in der Färbung.

Die *p-Azoxyzimtsäure* (Marie, C. **1905**. II. 44) wurde durch Erwärmen einer Lsg. von 10 g p-Nitrozimtsäure, 12 g As_2O_3 u. 17 g NaOH in 150 ccm W. auf 70° u. Zers. des in NaOH wl. Na-Salzes mit HCl erhalten. Orangegelbes Pulver, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — Ihre *Ester* wurden aus dem trocknen Ag-Salz (vergl. dazu Liebigs Ann. **326**. 334; C. **1904**. I. 1130) mit J oder Br-Alkylen und der 3—6fachen Menge Bzl. auf dem Wasserbade erhalten. Sie kristallisieren aus Aceton oder Eg. meist in goldgelben Nadeln, färben sich mit konz. H_2SO_4 orangerot. — *Methylester*, 1. F. 219—221°; 2. F. 254—257°. — *Äthylester*, 1. F. 141°; 2. F. 247—249°. — *n-Propylester*, prismatische Tafeln, 1. F. 123°; 2. F. 240—243°. — *Isopropylester*, 1. F. 148—150°; 2. F. 184°. — *n-Butylester*, 1. F. 110—111°; 2. F. 214°. — *Isoamylester*, 1. F. 114°; 2. F. 184—186°. — *n-Oktylester*, 1. F. 94°; 2. F. 175°. — *Cetylester*, 1. F. 105°; 2. F. 139—141°. — *Allylester*, 1. F. 124°; 2. F. 234 bis 237°. — *Benzylester*, F. 174—175°. — *Essigesterverb.*, Aryl·$COOCH_2$·CO_2·C_2H_5 (aus dem Ag-Salz und Bromessigester), 1. F. 146—148°; 2. F. 233—235°. — *Acetophenonverb.*, Aryl·$COOCH_2$·CO·C_6H_5 (aus dem Ag-Salz u. Bromacetophenon), 1. F. 229—231°; 2. F. 238°. — Die kristallinisch-fl. Phase (vergl. dazu Lehmann, S. 428 und 672) dieser Ester ist durch groſse Zähigkeit, Lichtbrechung und bedeutendes Temperaturintervall ausgezeichnet. — Bei 6—8-stdg. Kochen von 9 g p-Nitrobenzalacetophenon mit einer wss. Lsg. von 5,5 g As_2O_3 u. 6,5 g NaOH wurde das *p-Azoxybenzalacetophenon*, $C_{30}H_{22}N_2O_3$, erhalten; orangegelbe, zugespitzte Blättchen aus Bzl.,

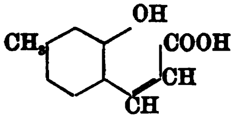
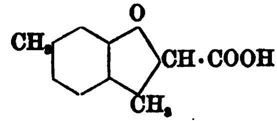
1. F. 211°; 2. F. 213°; wl. in A., l. in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 803—10. 4/3. [6/2.] Halle. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

K. Fries und **W. Klostermann**, *Über Cumarine aus m-Kresol.* Alkylgruppen üben in ähnlicher Weise einen fördernden Einfluſs auf die Cumarinbildung aus, wie dies für die Amino- u. Hydroxylreste schon durch v. PECHMANN nachgewiesen worden ist. — Die von den Vff. aus *m-Kresol*, *Äpfelsäure*, *Acetessigester* u. *Methylacetessigester* synthetisierten Methylcumarine zeigten im Verhalten gegen Alkoholate u. wss. Alkalien wesentliche Unterschiede, deren Ursachen jedoch noch nicht klar zu erkennen waren; die B. der *Cumarinsäuren* scheint durch den Eintritt von Methylgruppen in den Pyronring erschwert zu werden. Andererseits ging das Dimethylderivat rascher in die zugehörige Cumarsäure über als das Monomethylcumarin, während das Trimethylderivat überhaupt keine nachweisbaren Mengen einer Cumarsäure lieferte.

Bei der Darst. des *m-Homosalicylaldehyds aus m-Kresol* nach TIEMANN und SCHOTTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 770) erhält man ein Gemisch zweier isomerer Aldehyde; die hieraus leicht isolierbare Komponente der Formel I. schm., aus Bzn. umkristallisiert, bei 61°; F. des Hydrazons 161°. — Der gleichzeitig entstandene Aldehyd der Formel II. lieſs sich nicht völlig reinigen; sein Hydrazon besaſs die FF. 172°, bezw. 135° (vgl. ANSELMINO, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4103; **38**. 3992; C. **1903**. I. 148; **1906**. I. 234). — A. SCHMIDT (Dissertat., Rostock 1897), der den Aldehyd aus m-Kresol für einheitlich hielt, hat deshalb bei der Kondensation mit Na-Acetat nur ein Gemisch von Isomeren gewinnen können; das wirkliche *4-Methylcumarin* (III.) lieſs sich aus dem gereinigten Aldehyd I. mit Na-Acetat, sowie aus

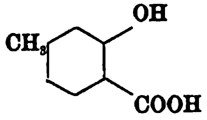
I.  II.  III. 

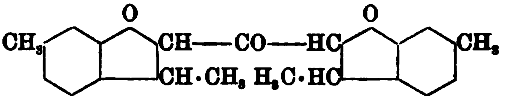
m-Kresol mit Äpfelsäure bei Ggw. von konz. H_2SO_4 darstellen. In letzterem Fall entsteht es zu ca. 40% der Theorie, wenn man bis zu lebhafter CO-Entw. anwärmt, nach beendigter Gasentbindung in Eiswasser gieſst und aus verd. A. umlöst. Oft zu Täfelchen verbreiterte Nadeln; F. 128° [nach CHUIT u. BOLSING (S. 933): 126°]; sll. in Chlf., Bzl., A., Eg.; ll. in Ä., etwas schwerer in Bzn.; zeigt starken Cumaringeruch; l. in verd. NaOH bei kurzem Kochen mit gelblicher Farbe; nach 3-stdg. Kochen mit 33%ig. KOH ist fast ausschlieſslich *4-Methylcumarinsäure* (IV.) und — worauf die schwache Fluorescenz des Filtrates hindeutet — nur sehr wenig *4-Methylcumarsäure* (V.) entstanden. — Trägt man es in mit wenig W. geschm. Ätznatron

IV.  V. 

ein, so wird es zu *4-Methylsalicylsäure* (VI.) aufgespalten, die bei 177° schm.; mehrstündiges Kochen mit $NaOC_2H_5$-Lsg. führt das Cumarin in *4-Methylcumarsäureester* über (F. 105°), der schon durch k., 10%ig. NaOH zur 4-Methylcumarsäure verseift wird. Nadeln aus A., die sich bei 195° zers.; sll. in Ä., Eg.; ll. in A., schwerer in Bzl., Bzn., Chlf.; die alkal. Lsgg. fluorescieren grün. — *2,4-Dimethylcumarin*, $C_{11}H_{10}O_2$, gewinnt man zu 71% der Theorie, wenn man konz. H_2SO_4 langsam zu einem Gemisch von m-Kresol mit Acetessigester hinzutropfen läſst und nach 4 Tagen auf Eis gieſst. Derbe Nadeln aus A.; F. 132°; zll. in A., Eg., Chlf.,

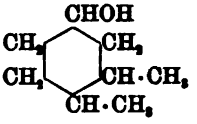
Bzl., schwerer in Ä., Bzn.; wl. in W.; wird auch von Ätzalkalien erst beim Kochen gel.; bei der Natronschmelze bildet sich die schon erwähnte Methylsalicylsäure. — Durch 5-stdg. Kochen mit 33%ig. KOH läßt sich der größte Teil des Cumarins in *2,4-Dimethylcumarsäure*, $C_{11}H_{12}O_3$, umwandeln. Nadeln aus W.; F. 142° unter Zers.; sll. in A., Ä., swl. in W., noch schwerer in Bzl. und Bzn.; durch 2-stdg. Einw. von k., konz. HCl wird die S. wieder vollständig zum Dimethylcumarin anhydrisiert; mit Natriumäthylat reagiert letzteres in komplizierter Weise unter B. einer Verb. $C_{21}H_{22}O_3$, in welcher Vff. das *Bisdimethylhydrocumaronketon* (VII.) vermuten. —

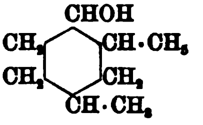
VI. 

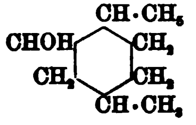
VII. 

1,2,4-Trimethylcumarin, $C_{12}H_{12}O_2$, aus m-Kresol und Methylacetessigester bei Ggw. von konz. H_2SO_4; Nadeln aus A.; F. 114°; sll. in Chlf., Eg., Bzl., etwas schwerer in Ä. und A., wl. in Bzn. Die zu 40% der Theorie gewonnene Substanz zeigte den typischen Cumaringeruch nicht mehr und wurde von 33%ig. KOH nur sehr langsam aufgenommen; aus den nach stundenlangem Kochen mit KOH oder $NaOC_2H_5$ erzielten Lsgg. konnte mittels CO_2 das Trimethylcumarin unverändert wieder ausgefällt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 871—75. 10/3. [28/2.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Paul Sabatier und **A. Mailhe**, *Synthese der drei sekundären Dimethylcyklohexanole.* Durch Überleiten von 1,2,4-, 1,3,4- und 1,4,2-Xylenol in Ggw. von überschüssigem H über 190—200° h. Ni entstehen die korrespondierenden Dimethylcyklohexanole. — Dimethyl-1,2-phenol-4 geht bei dieser Hydrierung zu $^2/_3$ in o-Xylol, Kp. 141°, und nur zu $^1/_3$ in ein Gemisch aus 3 Tln. Dimethyl-1,2-cyklohexanol-4 u. 1 Tl. Dimethyl-1,2-cyklohexanon-4 über. *Dimethyl-1,2-cyklohexanol-4* (I.), farblose Fl. vom Geruch des Cyklohexanols, Kp. 189° (korr.), $D^0{}_4$. 0,9261, $D^{16}{}_4$. 0,9073, $n_D{}^{16}$ = 1,458, Mol.-Refr. = 38,1 (ber. 38,3); *Phenylurethan*, Nadeln oder rhombische Blättchen, F. 119°. Durch Oxydation mittels Chromsäuregemisch oder Dehydrierung über Cu bei 300° liefert dieser A. das *Dimethyl-1,2-cyklohexanon-4*, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 187° (korr.), bildet eine kristallinische Bisulfitverb. und ein schlecht kristallisierendes *Semicarbazon* vom F. 175° unter Zers. — Dimethyl-

I. 

II. 

III. 

1,3-phenol-4 liefert bei der Hydrierung neben dem gewünschten A. nur wenig Keton u. m-Xylol. *Dimethyl-1,3-cyklohexanol-4* (II.), farblose Fl., Kp. 176,5° (korr.), $D^0{}_4$. 0,9235, $D^{16}{}_4$. 0,9119, $n_D{}^{16}$ = 1,458, Mol.-Refr. = 38,3 (ber. 38,3); *Phenylurethan*, Prismen, F. 96°. *Acetat*, Fl. von durchdringendem, angenehmem Geruch, Kp. 198° (korr.), $D^{14}{}_4$. 0,9405, $n_D{}^{14}$ = 1,442, Mol.-Refr. = 47,3 (ber. 47,1). Durch Einw. von $ZnCl_2$ geht der A. in ein anscheinend mit dem aus Dimethyl-1,3-cyklohexanol-3 erhaltenen Äthylen-KW-stoff (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 21; C. **1905**. II. 483) identisches *Dimethyl-1,3-cyklohexen-4*, farblose Fl., Kp. 124°, $D^0{}_4$. 0,8210, $D^{12}{}_4$. 0,8122, $n_D{}^{12}$ = 1,451, Mol.-Refr. = 36,5 (ber. 36,4), über. Bei der Oxydation mittels Chromsäuregemisch oder der Dehydrierung über Cu bei 300° liefert der A. das *Dimethyl-1,3-cyklohexanon-4*, farblose Fl., Kp. 176,5° (korr.), $D^0{}_4$. 0,9210, $D^{16}{}_4$. 0,9124, $n_D{}^{16}$ = 1,446, Mol.-Refr. = 36,8 (ber. 37,0), bildet eine kristallinische Bisulfitverb. und ein in rhombischen Blättchen kristallisierendes *Semicarbazon*, F. 190° unter Zers.

Das Dimethyl-1,4-phenol-2 endlich liefert bei der Hydrierung 90% A. u. 10% Keton ohne Abspaltung von Xylol. *Dimethyl-1,4-cyklohexanol-2* (III.), farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 178,5° (korr.), D^0_4. 0,9218, D^{16}_4. 0,9073, n_D^{16} = 1,455, Mol.-Refr. = 38,28 (ber. 38,34); *Phenylurethan*, Prismen, F. 115°. *Dimethyl-1,4-cyklohexanon-2*, gewonnen wie das vorhergehende Keton, farblose Fl., Kp. 176° (korr.), verbindet sich leicht mit Bisulfit, bildet ein in rhombischen Blättchen kristallisierendes *Semicarbazon*, F. 155° unter Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 553—55. [5/3.*].) DÜSTERBEHN.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 76. Abhandlung. *Neue Verbindungen aus β-Terpineol* (mitbearbeitet von **Ernst Schmitz**). An das *β-Terpineol* (Vf. bezeichnet als solches das Terpineol vom F. 32° im Gegensatze zu dem bei 35° schm. α-Terpineol) lassen sich sowohl NOCl als auch N_2O_4 und N_2O_3 anlagern. Es ist das bemerkenswert, weil gut charakterisierte Additionsprodd. der betreffenden Stickstoffverbb. vom Dialkyläthylentypus $R \cdot C(CH_3):CH_2$ bisher nicht bekannt waren; es hat sich aber auch kein Anhalt dafür ergeben, dafs vor der Addition etwa Bindungsverschiebung stattgefunden hätte. *β-Terpineolnitrosochlorid*, $C_{10}H_{17}OH \cdot NOCl$. Darst. nach LIEBIGS Ann. **253**. 251; Kristalle (aus w. 90%ig. A.), F. 103°. — *β-Terpineolnitrosat*, $C_{10}H_{17}OH,N_2O_4$. Seidenglänzende Nädelchen (aus verd. A.), F. gegen 125° (Zers.). — *β-Terpineolnitrosit*, $C_{10}H_{17}OH \cdot N_2O_3$. B. Man schichtet eine Lsg. von 5 g β-Terpineol in 100 ccm Lg. über verd. H_2SO_4 und gibt unter starker Kühlung mittels Tropftrichters tropfenweise gesättigte $NaNO_2$-Lsg. hinzu; wenn keine Stickoxyde mehr absorbiert werden, hebt man die Lg.-Schicht ab, wäscht sie mit W. und behandelt sie so lange mit Wasserdampf, bis die Farbe des öligen Reaktionsprod. in Blau übergeht. Man nimmt dann nach dem Erkalten mit Ä. auf und läfst die Lsg. in kaltem Raume eindunsten. Farblose oder schwach bläuliche Nädelchen (aus Aceton + W.), F. etwa 78°. Verhält sich bei Umsetzungen ähnlich wie das Nitrosat.

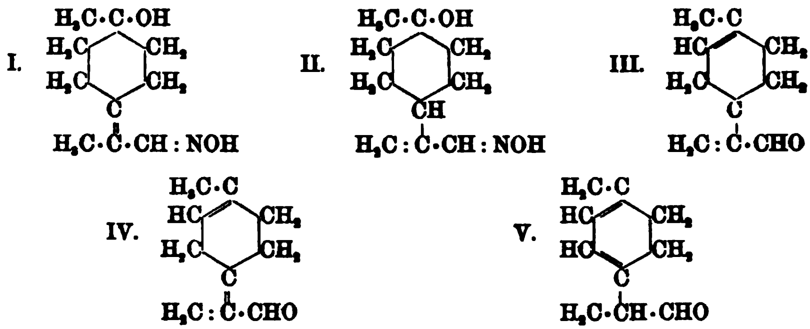
Bei der Einw. von Basen auf β-Terpineolnitrosochlorid entstehen Nitrolamine; diese zeigen aber, und besonders das Piperidid, viel gröfsere Neigung, im amorphen Zustande zu verharren, als die entsprechenden Verbb. aus α-Terpineolnitrosochlorid. *β-Terpineolnitrolanilid*, farblose Prismen (aus verd. Methylalkohol), F. 148—149°.

Trägt man eine methylalkoh. Lsg. von β-Terpineolnitrosochlorid in eine methylalkoh. Lsg. von Na-Methylat ein, oder erwärmt man das Nitrosochlorid bei Ggw. von A. kurze Zeit mit 1 Mol. Dimethylanilin, oder läfst man es mit A. überschichtet 10—14 Tage lang stehen, so wird HCl abgespalten, u. es scheint sich ein Oxyoxim zu bilden, denn die entstehende Verb. wird beim Kochen mit Säuren im Sinne der Gleichung: $C_{10}H_{15}(OH):NOH + H_2O = NH_2OH + H_2O + C_{10}H_{14}O$ unter B. von Hydroxylamin zerlegt. Merkwürdigerweise gelangt man dabei zu verschiedenen Prodd., je nachdem man das Oxyoxim mit schwachen Säuren, wie Oxalsäure, oder mit stärkeren, wie H_2SO_4, zerlegt; im ersten Falle gelangt man zu einem Aldehyd, $C_{10}H_{14}O$, im anderen zu einem Keton, $C_{10}H_{14}O$.

Aldehyd, $C_{10}H_{14}O$. Die aus dem Oxyoxim durch Oxalsäure abgeschiedene und mit Wasserdampf übergetriebene Verb. liefert ein *Semicarbazon*, Blättchen (aus Methylalkohol), F. 209°, aus dem sie durch Erhitzen mit Oxalsäure regeneriert werden kann; sie hat, so gereinigt, Kp_{11}. 96°, D^{19}. 0,97, n_D^{19} = 1,4952. Die Aldehydnatur der Verb. geht daraus hervor, dafs sie beim Erwärmen mit Silberlösung leicht einen schönen Silberspiegel gibt; dabei entsteht eine *Säure* $C_{10}H_{14}O_2$, atlasglänzende Blättchen (aus verd. Methylalkohol), F. 74°.

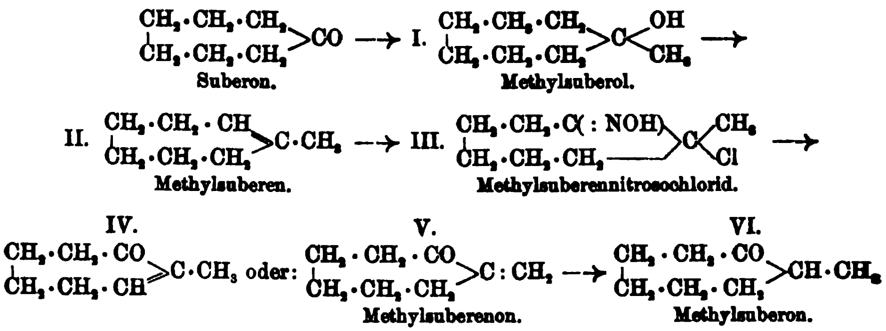
Legt man für das Oxyoxim aus β-Terpineolnitrosochlorid die Formeln I. oder II. zugrunde, so kann man, da während der Einw. der S. Bindungsverschiebungen möglich sind, dem Aldehyd $C_{10}H_{14}O$, dem ersten durch ein NOCl-Additions-

prod. hindurch synthetisch erhaltenen Aldehyd der Terpenreihe, eine der Formeln III.—V. zuschreiben.



Keton, $C_{10}H_{14}O$. Die aus dem Oxyoxim durch Erwärmen mit 10%ig. H_2SO_4 abgeschiedene und durch das *Semicarbazon*, Kristalle aus Methylalkohol, F. 218°, gereinigte Verb. riecht eigenartig, stark an Menthon erinnernd, und zeigt Kp. 218 bis 220°, Kp_{12}. 93°, D^{20}. 1,001, n_D^{20} = 1,4937; sie gibt mit NH_2OH neben fl. Prodd. ein festes *Oxim*, Kristalle aus Methylalkohol, F. 124—125°, aus dem ebenso wie aus den fl. Prodd. beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 die Ausgangsverb., wiewohl nicht quantitativ, regeneriert wird. Auffallend ist die hohe D. des dem Carvon isomeren, stark ungesättigten Charakter zeigenden Ketons, die ebenso wie die Molekularrefraktion darauf hindeutet, daſs man es mit einem bicyklischen System zu tun hat. Seine B. aus β-Terpineolnitrosochlorid kann wohl nur durch das Eintreten von Atom- oder Bindungsverschiebungen erklärt werden; die Annahme, daſs immer zuerst der Aldehyd, $C_{10}H_{14}O$, entsteht, der sich dann umlagert, scheint, zumal sich das Keton aus der Muttersubstanz viel reichlicher bildet als der Aldehyd, nicht zulässig zu sein. (LIEBIGs Ann. **345**. 127—38. 8/3. 1906. [18/12. 1905.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 77. Abhandlung. *Über neue heptacyklische Verbindungen.* Im Hinblick darauf, daſs das Tetrahydroeucarvon etwa ein Trimethylsuberon [Trimethyl-(1,4,4)-cykloheptanon-(2)] vorstellt, ist es nicht ohne Interesse, auch die einfachsten Homologen dieser Reihe kennen zu lernen. Ein Weg zur Gewinnung substituierter cyklischer Heptenone und Heptanone ist unter Hinzuziehung der GRIGNARDschen Rk. in folgender Weise vorgezeichnet:



Das aus Suberon mittels $CH_3 \cdot MgJ$ dargestellte *Methyl-1-suberol* (I.) ist eine

dicke, unangenehm, durchdringend und auffallend nach Fenchylalkohol riechende Fl.; Kp. 183—185°, D^{22}. 0,9285, n_D^{22} = 1,4677. Beim Erwärmen mit Bisulfat im H-Strome spaltet Methylsuberol leicht H_2O ab u. geht in *Δ^1-Methylsuberen* [*Δ^1-Methyl-(1)-cyklohepten*] (II.) über, Kp. 137,5—138,5°, $D^{19,5}$. 0,824, $n_D^{19,5}$. 1,4581, das durch verd. $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte zu *ε-Acetylcapronsäure*, $CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_4\cdot CO_2H$, oxydiert wird. Letztere liefert ein Semicarbazon vom F. 113—114° u. wird durch Na-Hypobromit zu n-Pimelinsäure abgebaut. Das *Nitrosat*, $C_8H_{14}\cdot N_2O_4$, F. 97 bis 98° (Zers.) und *Nitrosochlorid*, $C_8H_{14}\cdot NOCl$ (III.), F. 106°, des Methylsuberens bilden sich leicht, und beide scheiden sich unter richtigen Bedingungen auch glatt aus. Beim Umsetzen mit Piperidin in alkoh. Lsg. liefert das Nitrosochlorid ein *Nitrolamin*, $C_8H_4NO\cdot NC_5H_{10}$, das erst nach einiger Zeit kristallinisch wird u. dann bei 107° schm. Läßt man Na-Methylatlsg. auf das Methylsuberennitrosochlorid oder -nitrosat einwirken, so wird das Säureradikal (NO_3 oder Cl) durch OCH_3 ersetzt, und man erhält das *Methylsuberanmethoxyloxim*, Tafeln (aus Lg.), F. 74—75°, das beim Kochen mit SS. ein dem Suberon nicht unähnlich, aber ausgesprochen nach bitteren Mandeln riechendes Keton gibt. Die HCl-Abspaltung aus dem Methylsuberennitrosochlorid gelingt indessen mit Hilfe tertiärer Basen (Dimethylanilin); das aus dem Reaktionsprod. durch H_2SO_4 abgeschiedene, durch das Semicarbazon, F. 162—163° gereinigte *Methylsuberenon* (IV. oder V.) siedet hauptsächlich zwischen 200 u. 205° und zeigt D^{21}. 0,9695 und n_D^{21} = 1,4867. Der daraus durch Reduktion mittels Na und Alkohol erhältliche gesättigte Alkohol wird durch Oxydation mit Chromsäure in das *Methylsuberon* [*Methyl-(1)-cykloheptanon-(2)*] (VI.) übergeführt, das vorläufig nur in Form seines bei 129—131° schm. *Semicarbazons* nachgewiesen wurde.

Über Methencykloheptamethylen (Methensuberen). Die durch H_2O-Abspaltung aus dem *Suberolessigester* (LIEBIGs Ann. **314**. 156; C. **1901**. I. 390), der durch Kondensation von Suberon mit Bromessigester statt durch Zn auch durch Mg unter Zusatz von etwas Jod zu erhalten ist, und nachfolgende Verseifung entstehende *Suberenessigsäure* enthält bereits eine semicyklische Doppelbindung, denn sie wird in alkal. Lsg. durch 1%ige $KMnO_4$-Lsg. zu Suberon oxydiert. Das durch CO_2-Abspaltung aus ihr erhältliche *Methensuberen* (VII.) ist dem Methylsuberen (II.) sehr ähnlich, beide KW-stoffe verhalten sich aber chemisch ganz verschieden. Das Methensuberen neigt nicht, wie das β-Phellandren, zur Autoxydation, beim Schütteln mit Sauerstoff bei Ggw. von W. nimmt es nur wenig Sauerstoff auf.

Oxydiert man Methensuberen mit 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. unter guter Kühlung, so entsteht neben Suberon der *Glykol* (VIII.) aus Methylsuberen, farblose Kristallmasse, F. 50—51°, Kp_{16}. 135—140°; dieser Glykol spaltet in Berührung mit verd. SS. sofort H_2O ab und geht in den noch unbekannten, gesättigten *Suberanaldehyd* (IX.),

VII.
$CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ >C : CH_2

VIII.
$CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ >C(OH)·CH_2OH

IX.
$CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ >CH·CHO

ein intensiv nach Benzaldehyd riechendes Öl, über; *Semicarbazon*, F. 153—154°; *Oxim*, zähe, farblose M., Kp_{11}. 110—120°. Der aus dem Oxim regenerierte Aldehyd wird durch Ag_2O zu Heptamethylencarbonsäure oxydiert.

Neben dem Glykol entsteht aus Methensuberen bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine *Oxysuberancarbonsäure* (X.), die, durch ihr aus A. gut kristallisierendes Na-Salz gereinigt, in wasserfreiem Zustande bei 78° schm., beim Erwärmen mit PbO_2 und verd. H_2SO_4 Suberon liefert und identisch ist mit der aus Suberoncyanhydrin und Bromcykloheptancarbonsäure entstehenden.

Methensuberen gibt unter den gleichen Bedingungen wie Methylsuberen bei

Einw. von Äthylnitrit und HCl ein Nitrosochlorid, jedoch in viel schlechterer Ausbeute; mit Na-Methylatlsg. setzt sich letzteres glatt zu einem öligen *Oxim* um, das beim Zerlegen mittels H_2SO_4 den benzaldehydartig riechenden *Suberenaldehyd* (XI.)

$$\text{X.}\quad \left.\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{array}\right>C(OH)\cdot COOH \qquad \text{XI.}\quad \left.\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\cdot CH\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{array}\right>C\cdot CHO$$

gibt; *Semicarbazon*, Nädelchen (aus Methylalkohol), F. 203—204°. Um den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu führen, wurde der Aldehyd durch Kochen mit frisch dargestelltem Ag_2O in die bereits bekannte zugehörige *Suberencarbonsäure*, perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. Methylalkohol), F. 50—51°, übergeführt. (LIEBIGs Ann. **345**. 139—54. 8/3. 1906. [18/12. 1905.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

H. von Soden und **W. Treff**, *Über die Darstellung des reinen Nerols.* In Ergänzung ihrer früheren Angaben (Chem.-Ztg. **27**. 897; C. **1903**. II. 877) teilen Vff. mit, daſs die Trennung des Nerols (vergl. HESSE, ZEITSCHEL, J. f. pr. Chem. [2] **66**. 502; C. **1903**. I. 516; v. SODEN, ZEITSCHEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 265; C. **1903**. I. 585; HEINE & Co., D. R.-P. 150495, 155287, 165894—165896; C. **1904**. II. 69. 1677; **1906**. I. 423—424) vom Geraniol — nach Entfernen der Hauptmenge des letzteren mittels $CaCl_2$ — am besten mit Hilfe der *Diphenylurethane* gelingt, die in PAe. und Methylalkohol sehr bedeutende Löslichkeitsunterschiede aufweisen. Aus diesen Harnstoffderivaten können die Alkohole mit guter Ausbeute regeneriert und dann in bereits bekannter Weise weiter gereinigt werden. — Als neues *V. des Nerols* erwähnen Vff. das gewöhnliche *linksdrehende Linaloeöl* (im rechtsdrehenden Linaloeöl ist Nerol nach SCHIMMEL & Co. [Geschäftsber., Oktober **1905**. 46; C. **1905**. II. 1347] wahrscheinlich ebenfalls vorhanden); aus diesem lieſsen sich ca. 1% primäre Alkohole abscheiden, in welchen das Verhältnis von Nerol zu Geraniol = 3 : 7 war. — Als Ausgangsmaterial benutzten Vff. das Petitgrain-Öl; 100 g hieraus nach v. SODEN u. ZEITSCHEL gewonnenes Rohnerol wurden nach der von H. u. E. ERDMANN (J. f. pr. Chem. [2] **56**. 8; C. **1897**. II. 706) zur Darst. von Geranyldiphenylurethan ausgearbeiteten Methode mit 150 g Diphenylharnstoffchlorid und 135 g Pyridin 4 Stdn. im Wasserbade erhitzt; dann wurde die braunrote M. in $^1/_2$ l Ä. gel. u. mit starker, wss. Weinsäurelsg. durchgeschüttelt, bis die Hauptmenge der Base, sowie eines bei der Rk. gebildeten roten Farbstoffs entfernt war. Die kristallinischen Urethane wurden nunmehr so lange mit direktem Dampf behandelt, bis kein Öl mehr, sondern nur noch durch Zers. von überschüssigem Harnstoffchlorid entstandenes festes Diphenylamin überging. Die zurückgebliebenen, beim Erkalten erstarrenden Urethane enthielten noch viel Diphenylamin; zu ihrer gut getrockneten äth. Lsg. wurde deshalb unter starker Kühlung äth., 20%ig. H_2SO_4 so lange zugetropft, als noch Diphenylaminsulfat ausfiel; das sofort mittels Soda von S. befreite Filtrat hinterlieſs beim Verdunsten des Ä. 170 g Geranyl- + Neryldiphenylurethan. Mit dem Harnstoffchlorid nicht in Rk. getreten, bezw. in anderer Richtung verändert, waren ca. 20% Terpenalkohole; sie wurden als öliges Gemisch aus dem pyridinhaltigen Kondensat zurückgewonnen und bestanden etwa zur Hälfte aus Nerol und Geraniol, die durch Umwandlung in den sauren Phtalsäureester von den indifferenten Beimischungen (*Terpenen*, sowie *Linalool* und *Terpineol*) befreit wurden. Die Entstehung der tertiären Alkohole ist auf eine partielle Umlagerung der primären Terpenalkohole in der Pyridinschmelze zurückzuführen. — Die *Zerlegung des Urethangemisches* kann mit bei 30—40° sd. PAe. — vielleicht noch besser mit Methylalkohol — ziemlich schnell erreicht werden. 1 Tl. Urethan l. sich in ca. 1—3 Tln. sd. PAe. oder Holzgeist; in der Kälte sind die Löslichkeitsunterschiede dagegen sehr bedeutend: *Neryldiphenyl-*

urethan (Nadeln; F. 52—53°) braucht bei 0° 13—14 Tle. PAe., bezw. 120 Tle. Methylalkohol, *Geranyldiphenylurethan* (Nadeln; F. 81—82°) bei 0° 100—110, bezw. 1500 bis 2000 Tle. zur Lsg. — 100 Tle. Urethangemisch gaben bei fraktionierter Kristallisation aus PAe. 24 Tle. Geranyldiphenylurethan, 63 Tle. Neryldiphenylurethan u. $6^1/_4$ Tle. Gemisch derselben vom F. 60—75°, bei $6^3/_4$ Tln. Verlust; die Anwendung von Methylalkohol lieferte 20 Tle. Geranyl-, 64 Tle. Neryldiphenylurethan u. 16 Tle. Gemisch. — Aus diesen Ergebnissen folgt, daſs mit $CaCl_2$ möglichst geraniolfrei gemachtes Nerol noch 25—30% Geraniol enthält.

Behufs Verseifung wurde das Neryldiphenylurethan in der 3-fachen Menge A. gel. u. mit dem 3-fachen Gewicht 20%ig. alkoh. KOH 5 Stdn. erhitzt; beim Destillieren des Prod. mit Wasserdampf blieb die Hauptmenge des abgespaltenen Diphenylamins zurück; das übergegangene Nerol wurde in das saure Phtalat umgewandelt und aus diesem durch Verseifen mit alkoh. KOH regeneriert. Das schlieſslich noch wiederholt im Vakuum fraktionierte Nerol ist ein farbloses, bei geeigneter Verdünnung sehr fein und frisch nach Rosen riechendes Öl; Kp_{25}. 125°, Kp_{755}. 224 bis 225°; D^{15}. 0,8813; optisch inaktiv. — Das als nennenswerter Bestandteil des natürlichen Rosenöles (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1094; C. **1904**. I. 1265) für die Riechstoffindustrie wichtige Nerol läſst sich — wie schon bekannt ist (vergl. die citierten Patente von HEINE & Co.) — durch Umlagerung von Linalool mit Essigsäureanhydrid oder ähnlich wirkenden Substanzen künstlich darstellen, wird aber auch hierbei nur im Gemisch mit Geraniol erhalten. — Da die in Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 267 beschriebenen Neroldérivate mit geraniolhaltigem Ausgangsmaterial dargestellt waren, wurden die betreffenden Verss. jetzt mit reinem Nerol wiederholt. — Das *Formylderivat* war überhaupt nicht ganz rein zu gewinnen, da die Einw. der Ameisensäure leicht zur B. von Terpenen, sowie cyklischen, terpineolartig riechenden Nebenprodd. und harzigen Stoffen führt. — Völlig reines *Nerylacetat* zeigt folgende Konstanten: Kp_8. 93—94°, Kp_{25}. 134°; D^{15}. 0,916. — Mit Carbanil entsteht aus dem Nerol nur ein öliges *Phenylcarbaminat;* auch der *saure Phtalsäureester* bildet — im Gegensatz zu dem kristallisierten Geranylphtalat — ein dickflüssiges Öl. — Sehr charakteristisch und für den Nachweis selbst kleiner Mengen Nerol geeignet, ist das in gut gekühltem, wasserfreiem Chlf. zu bereitende *Neroltetrabromid*, $C_{10}H_{18}OBr_4$; Nadeln aus wenig Essigester + viel PAe.; F. 118 bis 119°; unterscheidet sich vom Geranioltetrabromid (vergl. weiter unten) durch besseres Kristallisationsvermögen und geringere Löslichkeit in Ä. u. Essigester. — Die vorsichtige *Oxydation des Nerols* mit stark verd., wss. CrO_3-Lsg. führt zu einem nach Citral riechenden Aldehyd (Öl; D^{15}. 0,892. — Ausbeute 33%), der, seinem Verhalten gegen Cyanessigsäure und Semicarbazid entsprechend, als Gemisch von viel *Citral b* mit etwas *Citral a* (TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3329; **33**. 882; C. **99**. I. 355; **1900**. I. 1023) aufgefaſst werden könnte, vielleicht aber auch einen neuen, vom Citral geruchlich kaum verschiedenen Aldehyd darstellt, der erst durch Umlagerung die beiden Citrale liefert.

Die Verseifung des Geranyldiphenylurethans mit alkoh. KOH ergab 90% der Theorie reines *Geraniol*; Kp_8. 94°, Kp_{25}. 129—130°, Kp_{760}. 229—230°; D^{15}. 0,8825; optisch inaktiv. — *Tetrabromid*, $C_{10}H_{18}OBr_4$; zu Warzen vereinigte Nädelchen aus wenig Ä. + viel PAe.; F. 70—71°; ll. in Ä., wl. in PAe.

Mit Hilfe der beschriebenen Methoden gelang der Nachweis, daſs kleine Mengen Nerol in zahlreichen äth. Ölen vorhanden sind; zu diesen gehören nicht nur die vorwiegend Geraniol führenden, sondern vermutlich alle, deren Hauptbestandteil aus Linalool u. dessen Estern gebildet wird. Die Entstehung des Nerols in diesen Ölen ist denn höchstwahrscheinlich auf eine Umlagerung des Linalools unter dem Einfluſs der Pflanzensäuren zurückzuführen. — Die groſse Ähnlichkeit, die im Verhalten des Nerols und Geraniols zutage tritt, läſst darauf schlieſsen, daſs die Ver-

schiedenheiten in der Konstitution beider sich auf eine Verschiebung der im Geraniol vorhandenen Doppelbindung beschränken; für das Nerol kämen demnach die beiden Formeln:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:\underset{\displaystyle CH_3}{C}\cdot C_2H_4\cdot OH \quad \text{und:} \quad C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\|}{C}}\cdot C_2H_4\cdot OH$$

in Betracht, von welchen SEMMLER (Die ätherischen Öle, I, S. 501) die letztere zu bevorzugen scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 906—14. 10/3. [28/2.] Leipzig. Lab. von HEINE & Co.) STELZNER.

Zahn, *Kautschuk- und Guttaperchachemie*. Jahresbericht über im Jahre 1905 erschienene wissenschaftliche Arbeiten. (Gummi-Ztg. **20**. 392—93. 416—18. 440 bis 441. 464—65. 491.) ALEXANDER.

Rud. Ditmar, *Die Balata. I. und II. Teil.* Zusammenfassende Besprechung des gegenwärtig vorhandenen chemischen Wissens über Balata. (Gummi-Ztg. **20**. 522—24. 549—51. Graz.) ALEXANDER.

Léo Vignon, *Benzidin-Anilin-Kuppelung, Diphenylbisdiazoaminobenzol und Diphenyldisazoaminobenzol.* Beim Eintragen einer auf —5° abgekühlten, wss. Tetrazodiphenylchloridlsg. in eine mit Soda versetzte, alkoh. Anilinlsg. scheidet sich, besonders auf Zusatz von Eiswasser, *Diphenylbisdiazoaminobenzol*, $C_6H_5\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, als gelber, allmählich ziegelrot werdender Nd. ab; gelbrote Kristalle aus Bzl., F. 180°, spaltet sich unter dem Einfluſs von sd., verd. H_2SO_4 in Anilin u. γ-Dioxydiphenyl. Das gleiche Prod. bildet sich bei der Einw. einer wss. Diazobenzolchloridlsg. auf eine wss., natriumacetathaltige Suspension von Benzidin unterhalb 0°; die Rk. verläuft hier also im Sinne der Gleichungen:

$$2\,C_6H_5N_2Cl + NH_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = 2\,C_6H_5NH_2 + ClN_2C_6H_4\cdot C_6H_4N_2Cl,$$
$$ClN_2C_6H_4\cdot C_6H_4N_2Cl + 2\,C_6H_5NH_2 =$$
$$C_6H_5\cdot NH\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot NH\cdot C_6H_5 + 2\,HCl.$$

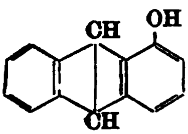
Erhitzt man 5 g dieses Diphenylbisdiazoaminobenzols 48 Stunden mit 50 g Anilin und 2,5 g Anilinchlorhydrat auf 50—60° und läſst diese M. dann 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man das entsprechende *Diphenyldisazoaminobenzol*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, rötlichgelbe Kristalle aus A., F. 158—159°. (C. r. d. l'Acad. des siences **142**. 582—84. [5/3.*].) DÜSTERBEHN.

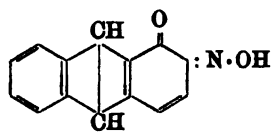
Leonor Michaelis, *Über einige Eigenschaften der freien Farbbasen und Farbsäuren.* Um das Verhalten der *freien Farbbasen* und *-säuren* zu studieren, wählte Vf. als Farbsäure die S. des *Eosins*, als Farbbase die Base des *Nilblau*. Letztere, wie in zahlreichen anderen Fällen der freien Farbbasen ist in W. unl. Versetzt man jedoch eine sehr verd. Lsg. von Nilblausulfat mit wenig Alkali, so entsteht unter Farbenumschlag eine Pseudolsg. Die Ausflockung der Pseudolsg. der Farbbasen kann durch das Licht erheblich beschleunigt werden. Die rote Farbe der wss. Pseudolsg. von *Methylenazur* entsteht erst unter Einw. des Lichtes und zwar ist durch das Licht eine dauernde Veränderung der Methylenazurbase („Photazur") eingetreten, die aber nicht irreversibel ist, während das *Methylenblau* durch das Licht in irreversibler Weise umgewandelt wird. Andere Thiazine (Thionin, Toluidinblau) die sich durch Alkalizusatz gleich von vornherein rot färben, zeigen im Lichte nur die Erscheinung der beschleunigten Ausflockung. Bezüglich der Einzelheiten in den färberischen Eigenschaften der freien Farbbasen muſs auf das Original ver-

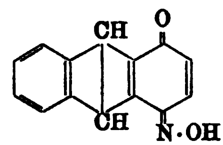
wiesen werden. Als das Wesentlichste der Beobachtungen hebt Vf. folgendes hervor: 1. Aus wss. wirklicher Lsg. färben die basischen Farbstoffe sowohl in Form der freien Base (z. B. Methylenblaubase in W.), als auch in Form der Salze (z. B. gewöhnliches wss. Methylenblau oder Nilblau) besonders die Kerne. 2. Aus Xylollsg. färben die basischen Farbstoffe weder in Form der freien Farbbasen (z. B. Nilblauxylol) noch in Form der Salze (z. B. Nilblauacetat in Xylol) die Kerne. 3. Es kann auch eine Protoplasmafärbung durch basische Farbstoffe erreicht werden, die aber sehr wenig alkoholresistent ist. Die durch wss. Lsgg. der Farbsalze hervorgerufene Protoplasmafärbung ist nicht identisch mit der durch Xylollsg. der Farbbasen hervorgerufenen Protoplasmafärbung; erstere läfst sich nicht durch Kanadabalsam extrahieren, wohl aber letztere.

Zur Herst. von Lsg. von Farbsäuren wurde $^1/_2{}^0/_0$ wss. Lsg. von Eosin mit wenig HCl versetzt u. der gelbe flöckige Nd. von Eosinsäure in Xylol aufgenommen. Die farblose Eosinsäurexylollsg. verhält sich im fixierten Präparat ebenso wie eine wss. Eosinlsg., sie bewirkt augenblicklich eine diffuse Rotfärbung. Beim längeren Aufbewahren der aufgeklebten Schnitte geht die Färbbarkeit mit Eosinxylol allmählich verloren, sie wird aber durch Einw. des W., wie beim Nilblauxylol, wiederhergestellt. — Für die Auffassung des Färbeprozesses zieht Vf. aus den mitgeteilten Befunden den Schlufs, dafs zum Zustandekommen der Gewebefärbung die Ggw. von W. notwendig ist. Protoplasmatische Substanzen, im Gegensatz zum Chromatin, enthalten auch noch im Zustande der Paraffinschnitte genügend W., um sich sowohl mit Farbbasen wie mit Farbsäuren zu färben, die selbst in wasserfreien Medien gelöst sind. — Getrocknete, mit A. fixierte Präparate färben sich bei Abwesenheit von W. wohl noch mit Farbsäuren, nicht mehr mit Farbbasen. — Die wss. Pseudolsgg. der Farbbasen sind trotz der Ggw. des W. nicht oder kaum zur Färbung befähigt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 38—50. März. Berlin. I. Mediz. Klinik der königl. Charité. Abt. für Krebsforschung.) RONA.

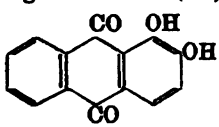
Hans Dienel, *Über das dritte (1,4-)Chinon des Anthracens.* Bei der Fortsetzung seiner Arbeiten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2862; C. **1905**. II. 1094) über das *α-Anthrol* (I.) beobachtete Vf., dafs bei der *Nitrosierung* dieser Verb. nebeneinander die leicht trennbaren 1,2- (II.) und 1,4-*i*-Nitrosoanthrole (III.) entstehen,

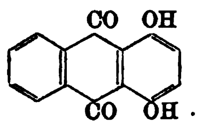
I. 

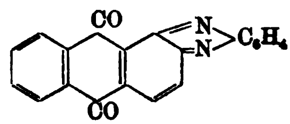
II. 

III. 

aus welchen dann durch Reduktion und nachfolgende Oxydation der erhaltenen Aminoanthrole die Anthrachinone-1,2 u. -1,4 erhältlich sind. Die 1,2-Verb. erwies sich identisch mit dem von LAGODZINSKI aus dem isomeren *α*-Nitroso-*β*-anthrol gewonnenen Chinon u. stimmt in ihren Eigenschaften durchaus mit dem *β*-Naphtochinon überein; das bisher noch unbekannt gewesene 1,4-Anthrachinon gleicht dagegen völlig dem *α*-Naphtochinon. — Die Konstitution der beiden Chinone wurde auf dem von LAGODZINSKI bei dem 1,2-Chinon schon benutzten Wege durch Überführung in Alizarin (IV.), bezw. Chinizarin (V.) sichergestellt.

IV. 

V. 

VI. 

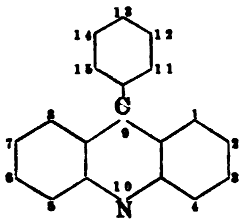
Wird *α*-Anthrol in alkoh. Lsg. mit $NaNO_2$ und konz. wss. $ZnCl_2$-Lsg. 6 bis

7 Stdn. gekocht, so gehen etwa 70% in das swl. Zn-Salz des *β-Nitroso-α-anthrols*, $(C_{14}H_8O_2N)_2Zn$, über, das nach dem Waschen mit W. und A. ein tief dunkelrotes, kristallinisches Pulver darstellt. — Das braunrote Filtrat scheidet nach längerem Stehen dunkelgelbe Nadeln des freien *α-Nitroso-α-anthrols* ab, die durch Lösen in h. verd. NaOH u. Ausfällen des Filtrats mit verd. H_2SO_4 gereinigt werden. Hellbraune Nadeln aus A., die sich bei 205° dunkel färben und bei 233° unter Zers. schm.; zwl. in den gebräuchlichen organischen Solvenzien, sowie in h. Soda; bildet mit KOH u. NaOH gelbbraune Salze, die beim Befeuchten mit W. oder A. dissoziieren; Lsg. in konz. H_2SO_4 indigoblau. — Das durch Lösen des Zn-Salzes in viel h. verd. NaOH und Ansäuern des Filtrats gewonnene *β-Nitroso-α-anthrol* kristallisiert aus A. in braunroten oder orangefarbenen Nadeln, die sich bei ca. 200° zers.; Lsg. in konz. H_2SO_4 rotviolett; die Alkalisalze fallen beim Vermischen der Lsgg. mit Ätzalkalien als gelbe, in A. wl. Nadeln oder Blättchen aus, deren wss. Lsgg. ebenfalls dissoziiert sind. — Aus dem blutroten, flockigen Ag-Salz entstanden beim Erwärmen mit Alkyljodiden in A. + Ä. der *β-Nitroso-α-anthroläthyläther*, $C_{16}H_{13}O_2N$ (goldgelbe Nadeln aus A.; F. 144°), bezw. der *-methyläther*, $C_{15}H_{11}O_2N$ (goldgelbe Nadeln; F. 134°). — Die Reduktion des β-Nitroso-α-anthrols zum *β-Amino-α-anthrolchlorhydrat*, $HO\cdot C_{14}H_8\cdot NH_2\cdot HCl$, gelang nahezu quantitativ, als die Suspension der Nitrosoverb. oder ihrer Salze in W. mit salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. erst schwach erwärmt, dann unter Zusatz von verd. HCl bis zur Lsg. gekocht wurde; das beim Erkalten in Blättchen auskristallisierende Salz oxydiert sich feucht sehr rasch an der Luft. — Beim Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat lieferte es *Triacetyl-β-amino-α-anthrol*, $C_{20}H_{17}O_4N$; grünliche Blättchen oder Nädelchen aus verd. Essigsäure; F. 161°. — In sehr glatter Weise wird das salzsaure Salz oder dessen Acetylverb. zum *1,2-Anthrachinon*, $C_{14}H_8O_2$, oxydiert, wenn man es mit W. zur Paste verrührt u. dann unter Schütteln HCl + 10%ig. $FeCl_3$-Lsg. hinzufügt; rote Nadeln aus W., die sich bei 185—190° zers. — Mit o-Phenylendiamin kondensiert sich das Chinon zum *1,2-Anthraphenazin* (VI.); dunkelgelbe Blättchen aus verd. A.; F. 221 bis 222°. — Gleichzeitige Reduktion und Acetylierung des 1,2-Anthrachinons führte zum *1,2-Diacetylanthrahydrochinon* (F. 145°), das bei der Oxydation *Diacetylalizarin* vom F. 184° lieferte.

Bei der Reduktion des 1,4-Nitrosoanthrols mit $SnCl_2$ erhielt Vf. ein gelbrotes, schön kristallisiertes und wl. Zinndoppelsalz, das mit $FeCl_3$ direkt zum *1,4-Anthrachinon*, $C_{14}H_8O_2$, oxydiert werden konnte. Gelbe Nadeln aus A.; F. 206°; bei gleichzeitiger Reduktion u. Acetylierung bildete sich *1,4-Diacetylanthrahydrochinon*, das von CrO_3 in Eg. zu *Diacetylchinizarin* (citronengelbe Prismen; F. 200°) oxydiert wurde.

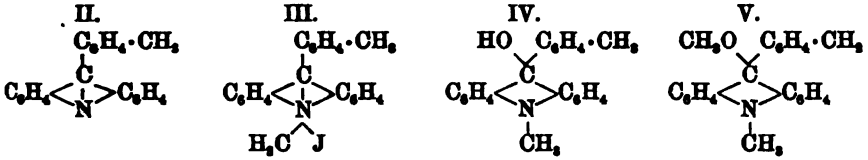
Anthracen-α-carbonsäurenitril, $C_{14}H_9\cdot CN$, wurde nach LIEBERMANN u. PLEUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 646; C. **1904**. I. 892) durch Dest. von *anthracen-α-sulfosaurem Salz* mit KCN dargestellt; hellgelbe Blättchen aus wenig A.; F. 126°. — Ganz analog liefs sich das *Anthrachinon-α-carbonsäurenitril*, $C_{15}H_7O_2N$, durch Dest. von *Anthrachinon-α-sulfosäure* mit KCN, oder aber durch Oxydation des O-freien Nitrils mit CrO_3, erhalten; wl., goldgelbe Blättchen; F. 216—217°. — Mehrtägiges Verseifen des α-Nitrils mit konz. alkoh. KOH ergab unter intermediärer B. des Säureamids die schon bekannte *Anthracen-α-carbonsäure;* gelbe Prismen; F. 245°; das Ba-Salz ist ll.; lieferte bei der Oxydation die gelbliche, durch ihr wl. Ba-Salz charakterisierte *Anthrachinon-α-carbonsäure* vom F. 284°. — Das mit PCl_5 erhältliche *Chlorid der Anthracen-α-carbonsäure* ist ein gelbrotes, zähes Öl, das nur schwer erstarrt und gegen W. recht beständig ist. — Beim Einleiten von NH_3 in seine Bzl.-Lsg. scheidet sich *Anthracen-α-carbonsäureamid*, $C_{14}H_9\cdot CO\cdot NH_2$, kristallinisch ab; Nadeln oder Blättchen aus A.; F. 256°. — Noch beständiger als diese Verb. ist das erst oberhalb 260° schm. *Anthrachinon-α-carbonsäureamid.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 926—33. 10/3. [26/2.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) STELZNER.

Alfred Schmid u. **H. Decker**, *Zur Kenntnis der Methylderivate des 9-Phenylakridins.* (*XXII. Mitteilung über Ammoniumverbb.;* Forts. von S. 1028.) Von den *Homologen des ms-(9-)Phenylakridins* (I.) waren bisher nur das 2-Methyl- und das 2,7-Dimethylderivat bekannt; Vff. haben deshalb nach dem Verf. von BERNTHSEN die 3 Toluylsäuren, sowie die *m-* u. *p*-Xylylsäure in Akrinderivate umgewandelt u. die Umlagerung der sich von den so gewonnenen Basen ableitenden Ammoniumverbb. in Carbinolbasen studiert. — Verss., die Akridanole in ihre n. Salze, bezw. Pikrinsäureverbb. überzuführen, schlugen selbst in neutraler Bzl.-Lsg. fehl, da auch hier unter Wasserabspaltung stets die quartären Ammoniumsalze entstanden. — *9-o-Tolylakridin* (II.) entstand zu 50% der Theorie, als 5 g *o-Toluylsäure*, 7 g *Diphenylamin* und 15 g $ZnCl_2$ 10 Stdn. auf 240 bis 260° erhitzt wurden; Kristalle aus Toluol; F. 212°. — Pikrat, $C_{20}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Braungelbe Prismen aus A.; F. 226°. — Die Base vereinigt sich mit Dimethylsulfat bei ½-stdg. Erhitzen auf 160—170°, und das so gewonnene quartäre Salz setzt sich mit KJ zum *9-o-Tolylakridinjodmethylat* (III.) um; dunkelrote, derbe Nadeln; F. 237° unter Zers. — Das Pikrat des *10-Methyl-9-o-tolylakridiniumhydroxyds* entsteht sowohl aus der Carbinolbase wie aus den beiden soeben beschriebenen quartären Salzen; es schm. bei 161°. — Beim Zufügen von Alkali zu den wss. Lsgg. des quartären Salzes scheidet sich direkt das *10-Methyl-9-o-tolyl-9-akridanol* (IV.) ab; dasselbe schm. bei 149° und wurde, da es weit leichter zers. ist als die weiter unten beschriebenen Isomeren, durch Aufkochen mit Methylalkohol sogleich in den beständigeren *Methyläther* (V.) verwandelt; Prismen; F. 114° unter Rotfärbung. —



(I.) ms-Phenylakridin.

II. III. IV. V.



9-m-Tolylakridin, $C_{20}H_{15}N$, ließ sich aus *m-Toluylsäure*, Diphenylamin und $ZnCl_2$ durch 10-stdg. Erhitzen auf 240—260° zu 63% der Theorie erhalten; gelbe Kristalle; F. 165°; ll. in h. A. — Pikrat, $C_{26}H_{18}O_7N_4$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 253°; wl. — Die Addition von Dimethylsulfat ist bei 140—160° eine vollständige; die Umsetzung mit KJ lieferte das *Jodmethylat* (= *10-Methyl-9-m-tolylakridiniumjodid*) als braunen Nd., der sich bald in dunkelviolette Prismen vom F. 232° verwandelte. — Pikrat, $C_{27}H_{20}O_7N_4$. Gelbe Prismen; F. 178°; in A. viel leichter l. als das tertiäre Salz. — Das *10-Methyl-9-m-tolyl-9-akridanol*, $C_{21}H_{19}ON$, wird aus den quartären Salzen durch Alkalien quantitativ gefällt; Prismen aus Lg.; F. 122°; färbt sich an der Luft allmählich, rascher bei 60—100° grün. — *Methyläther*, $C_{22}H_{21}ON$. Nadeln aus Lg.; F. 127—128° unter Rotfärbung. — *Äthyläther*, $C_{23}H_{23}ON$. Nadeln; F. 160°. — *9-p-Tolylakridin*, $C_{20}H_{15}N$, wurde durch 12-stdg. Erhitzen von *p-Toluylsäure*, Diphenylamin und $ZnCl_2$ auf 220—260° zu 40% der theoretischen Menge gewonnen; dicke, gelbe Prismen aus Toluol; F. 189—190°; ll. in h. A. — Pikrat. Braune Prismen; F. 226°; sll. in sd. A. — Das *Jodmethylat*, $C_{21}H_{10}NJ$, ließ sich direkt durch Erhitzen der Base mit CH_3J im Rohr auf 100—120° darstellen; rubinrote Nadeln aus W.; F. 243° unter Zers.; fast unl. in k. W., in h. A. mit brauner Farbe l. — Pikrat. Gelbe Nadeln; F. 202°; sll. in h. A. — *10-Methyl-9-p-tolyl-9-akridanol*, $C_{21}H_{19}ON$. Durchsichtige Würfel aus Bzl.; schm. bei 144° u. färbt sich bei höherer

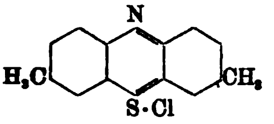
Temperatur kirschrot. — *Äthyläther*, $C_{23}H_{23}ON$, fällt bei 1-stdg. Kochen der Carbinolbase mit A. in Nädelchen aus; F. 122° unter Rotfärbung; gibt mit NaOH + J leicht die Jodoformrk.

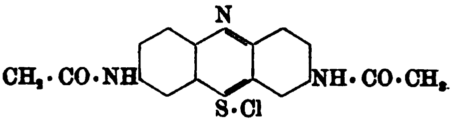
Derivate des 10-Äthyl-9-phenylakridins. (Mitbearbeitet von **Th. Hock.**) *9-Phenylakridinjodäthylat*, $C_{21}H_{18}NJ$, bildete sich in fast quantitativer Menge bei 2-stdg. Erwärmen der Komponenten auf 120°; dunkelgranatrote Blättchen aus W.; F. ca. 223° unter Abspaltung der berechneten Menge C_2H_5J (vergl. DECKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1155; C. **1905**. I. 1166). — Pikrat, $C_{27}H_{20}O_7N_4$; gelbe Nadeln aus A.; F. 181°. — *10-Äthyl-9-phenyl-9-akridanol*, $C_{21}H_{19}ON$. Würfel aus Toluol; F. 136 bis 137°; l. in Aceton, Ä., Chlf. — *Äthyläther*, $C_{23}H_{23}ON$. Nadeln; F. 148° unter Rotfärbung; zwl.; beim Aufkochen mit Acetanhydrid tritt deutlicher Geruch nach Essigester auf. — *Dimethyl-2,5-benzonitril-p-xylylsäurenitril*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CN$, wird aus p-Xylidin zu 46% der Theorie erhalten; gelbes, unterhalb 10° erstarrendes Öl; Kp_{760}. 223—226°; schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Geht durch 1-stdg. Erwärmen mit 90%ig. H_2SO_4 in *p-Xylylsäureamid* über; Nadeln vom F. 184°. — Fügt man zu einer Lsg. dieses Amids in ebenfalls 90%ig. H_2SO_4 die berechnete Menge Nitrit und erwärmt, so bemerkt man bei 70° starke N-Entw.; hört diese auf, so gießt man auf Eis, nimmt den flockigen Nd. in Soda auf und scheidet die nunmehr reine *p-Xylylsäure* durch SS. ab. Kristalle; F. 132°; Ausbeute 73%, auf das Xylidin berechnet. — *2,4-Dimethylbenzonitril* (*m-Xylylsäurenitril*) läßt sich durch Erwärmen mit 80—90%ig. H_2SO_4 direkt in *m-Xylylsäure* überführen, doch bleibt selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° die Ausbeute gering. — *11,13-Dimethyl-9-phenylakridin*, $C_{21}H_{17}N$, entstand bei 40-stdg. Erhitzen von *m*-Xylylsäure, Diphenylamin und $ZnCl_2$ auf 200° zu 40% der Theorie; gelbe, Kristallbenzol enthaltende und deshalb an der Luft verwitternde Prismen aus Bzl.; sublimiert in gelben Nadeln vom F. 159°. — Pikrat. Gelbe, grünlich schimmernde Nadeln; F. 254°; wl. in k. A. — Die *p*-Xylylsäure ergab bei 10-stdg. Erhitzen mit Diphenylamin + $ZnCl_2$ auf 230—250° 46% der berechneten Menge an *11,14-Dimethyl-9-phenylakridin*, $C_{21}H_{17}N$. Gelbe Kristalle aus A., die, durch Sublimation gereinigt, bei 176° schm., während das Pikrat den F. 227° zeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 933—39. 10/3. [16/2.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

F. Kehrmann, *Konstitution der Thionin- und Azoxinfarbstoffe.* I. Oxydation des Thiodi-p-tolylamins. (Gemeinsam mit **K. Modebadzé.**) *Thiodi-p-tolylamin*, $C_{14}H_{13}NS$, wurde aus Di-p-tolylamin und Schwefel durch Erhitzen auf 220° bis zum Aufhören der H_2S-Entw. und darauffolgende Dest. dargestellt. Hellgrünlichgelbe Blättchen (aus Eg.), F. 219—220°, wl. in k. Eg., ll. in h. Eg., A.; es verbindet sich nicht mit Mineralsäuren; konz. H_2SO_4 liefert eine blutrote Lsg. von Dimethylphenasthioniumsulfat. Bei der Oxydation von Thioditolylamin in Eg. mit $FeCl_3$ entsteht zunächst ein chinhydronartiges Oxydationsprod., welches durch nochmalige Einw. von $FeCl_3$ in *3,6-Dimethylphenasthioniumchlorid* (s. Formel I.) übergeführt wird. Dieses Salz bildet schwach metallisch grün glänzende, fast schwarze Nadeln mit $1H_2O$. Es löst sich in k. W. ziemlich leicht mit gelblichblutroter Farbe anfangs völlig klar auf; beim Stehen erfolgt Trübung und Rückgang der Färbung, indem der durch Hydrolyse freigemachte Anteil der Base in eine fast farblose Pseudoform überzugehen scheint. Durch Na-Acetat wird aus der Farblsg. ziemlich rasch die Pseudoform der Base abgeschieden. Farblsgg., welche mit HCl etwas angesäuert sind, halten sich lange unverändert. Durch HNO_3 wird ein wl. Nitrat, durch KJ ein unl. Jodid abgeschieden.

II. Oxydation des Diacetylleukothionins. (Gemeinsam mit **K. Modebadzé** und **V. Veselý.**) Zur Darst. von *Diacetylleukothionin*, *3,6-Bisacetaminothiodiphenylamin*, $C_{16}H_{15}O_2N_3S$, wurde aus LAUTHschem Violett mittels $SnCl_2$ + HCl das

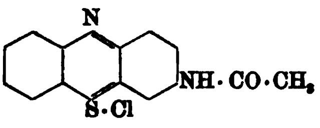
Leukothioninchlorhydrat bereitet und dieses mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat behandelt. Man erhält fast farblose Nadeln, F. 280°, unl. in W. und verd. Mineralsäuren. Konz. H_2SO_4 löst unter Oxydation mit rotvioletter Farbe. Durch Behandlung des Diacetylleukothionins mit $FeCl_3$ wurde *3,6-Bisacetaminophenazthioniumchlorid* (s. Formel II.) erhalten. Metallgrüne Nadeln (aus wasserhaltigem Methylalkohol).

I. 

II. 

Dieses Salz löst sich in viel k. W. ohne Hydrolyse zu einer violetten Fl., welche an Ä. nichts abgibt und sich bei Zusatz von Na-Acetat erst nach Stunden entfärbt unter Abscheidung einer schwach gelben Pseudobase. Ammoniumcarbonat und Natriumcarbonat fällen aus der rotvioletten Farblsg. sofort die Base als dunkelbraunen Nd., welcher in Ä. mit braunroter Farbe völlig l. ist und mit Essigsäure die rote Farblsg. zurückliefert. Kocht man dagegen die mit Alkalicarbonaten versetzte, den dunkelbraunen Nd. enthaltende Fl., so erscheint statt des letzteren die helle kristallinische Pseudobase; auch aus dieser läfst sich durch längere Einw. verd. SS. die rote Farblsg. regenerieren. Konz. H_2SO_4 löst den Farbstoff mit rotvioletter Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Violettrot übergeht. Tannierte Baumwolle wird von dem Farbstoff tiefviolett angefärbt.

III. Oxydation des 3-Acetaminothiodiphenylamins. (Gemeinsam mit **K. Modebadzé** und **V. Veselý**.) *3-Acetaminothiodiphenylamin*, $C_{14}H_{12}ON_2S$, wurde aus 3-Aminothiodiphenylaminchlorhydrat u. Essigsäureanhydrid + Na-Acetat auf dem Wasserbade erhalten. Hellgelbe Nadeln aus Toluol, F. 208°, unl. in W. und verd. SS. Durch Oxydation mit $FeCl_3$ wurde daraus *3-Acetaminophenazthioniumchlorid* (s. Formel III.) dargestellt.

III. 

Dieses löst sich in viel k. W. mit trüb-weinroter Farbe unter partieller Hydrolyse, Ä. nimmt aus der Lsg. etwas Base auf. Durch Zusatz einiger Tropfen HCl wird die Hydrolyse des Salzes verhindert, durch Na-Acetat vermehrt, so dafs eine mit Na-Acetat versetzte Lsg. an Ä. sämtliche Base abgibt. Erwärmt man die mit Na-Acetat oder Na-Carbonat versetzte Lsg., so wird sie entfärbt unter Abscheidung heller kristallinischer Pseudobase. Konz. H_2SO_4 löst das Salz mit der gleichen gelblichblutroten Farbe wie Dimethylphenazthioniumchlorid; beim Verdünnen wird diese Lsg. mehr violettstichig. — *3-Acetaminophenazthioniumbromid*, $C_{14}H_{11}ON_2BrS$, ist ein dunkelviolettes Kristallpulver, wl. in k. W.

IV. Das *3-Anilinophenazthioniumchlorid* ist, wie Vf. (LIEBIGs Ann. **322**. 40; C. **1902**. II. 219) angegeben hat, in W. ll. Da HANTZSCH diese Angabe für unrichtig erklärt hat, so gibt Vf. auf Grund neuer Prüfung für die Löslichkeit jetzt folgende Zahlenwerte: 0,5 g des gepulverten Salzes lösen sich bei 15° in 45 ccm, bei 50° in 10 ccm, bei 100° in 5 ccm W. klar auf, wenn man dafür sorgt, dafs das W. $^1/_{100}$ vom Gewicht des angewandten Farbstoffs an freier HCl enthält. Selbst die verdünnteste dieser Lsgg. ist fast undurchsichtig dunkelgrün. Durch reines W. wird das Salz partiell hydrolysiert. Versetzt man die grüne wss. Lsg. mit etwas Na-Acetat, so gibt sie die Base vollständig an Ä. ab. Auch die schwach salzsaure Lsg. gibt etwas Base an Ä. ab. — Das *3-Aminophenazthioniumchlorid* löst sich in k. W. leicht mit nicht sehr intensiver violettroter Farbe; Ä. nimmt aus dieser Lsg. eine Spur Base auf. Die mit Na-Acetat versetzte Lsg. färbt Ä. sehr stark rotgelb. Nach Zusatz von Ammoniumcarbonat entfärbt sich die wss. Schicht fast ganz, die

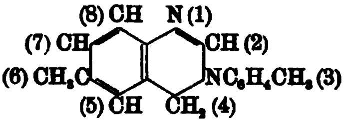
Base geht, und zwar in einer Anhydridform, in den Ä. — *3,6-Diaminophenazthioniumchlorid* (*Lauthsches Violett*) gibt mit k. W. eine blauviolette Lsg., welche weder direkt, noch nach Zusatz von Na-Acetat oder selbst Alkalicarbonat an Ä. etwas abgibt. Erst Ätznatron setzt die Base in Freiheit, welche nunmehr mit rotgelber Farbe in Ä. geht. Schüttelt man die äth. Lsg. der Base mit Ammoniumcarbonat, so wird der Ä. völlig entfärbt infolge B. des Carbonats. — Methylenblau geht, wie bekannt, selbst aus ätzalkal. Lsg. nicht in Ä. über.

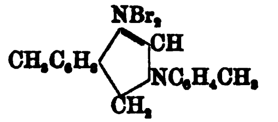
V. Schlufsfolgerungen aus den Abschnitten I bis IV. Das Monoacetaminophenazthioniumchlorid (Formel III.) erweist sich als dem 3,6-Dimethylphenazthioniumchlorid (Formel I.) durchaus ähnlich, hingegen ist 3,6-Bisacetaminophenazthioniumchlorid wesentlich stärker basisch und stärker gefärbt; in der Leichtigkeit der B. von Pseudobasen stimmen alle drei Körper überein. Diesen Verhältnissen tragen, da das Dimethylphenazthioniumchlorid eine parachinoide Formulierung nicht zuläfst, nur die orthochinoiden Thioniumformeln Rechnung. Die in den Abschnitten I bis IV beschriebenen Körper bilden nach ihrer Basizität geordnet folgende Reihe: 1. Dimethylphenazthionium, 2. Anilinophenazthionium, 3. Acetaminophenazthionium, 4. Aminophenazthionium, 5. Diacetylthionin, 6. Thionin, 7. Methylenblau. Ungefähr gleiche Basizität mit 1 besitzen die richtigen Thioninfarbstoffe 2 und 3. Der von HANTZSCH (s. S. 685) angenommene starke Basizitätsunterschied zwischen Azthioniumverbb. einerseits und ihren Aminoderivaten andererseits existiert also nicht.

Gegen die Thioniumformel des Methylenblaus spricht nach HANTZSCH auch die Zersetzlichkeit der Diarylmethylsulfinverbb. Inzwischen hat Vf. nun beobachtet, dafs die *Diphenylmethylsulfinsalze* (Chlorid und Acetat) in W. ohne Hydrolyse l. sind, dafs auch Carbonate existieren, dafs die Base in W. l., in Ä. unl. ist, also den Charakter einer echten Thioniumbase besitzt. HANTZSCH' Ausführungen betreffend *Methylenazur* sind nach Vf. nicht beweisend, da die Sulfonformel dieses Körpers durchaus nicht erwiesen ist. Vf. verwahrt sich auch dagegen, die Berechtigung parachinoider Ammoniumformeln allgemein angezweifelt zu haben; er ist in dieser Beziehung mifsverstanden worden. — Aus den wenigen Leitfähigkeitsbestst., welche HANTZSCH mit einigen der stärksten basischen Thioninfarbstoffe ausgeführt hat, folgt nach Vf. nichts weiter, als dafs diese Körper, wie auch ohnedies längst bekannt, starke Basen sind; die Bestst. beweisen aber nichts zugunsten der HANTZSCHschen Konstitutionsauffassung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 914—26. 10/3. [24/2.] Bern. Univ.-Lab.) PRAGER.

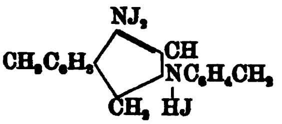
R. von Walther und **R. Bamberg**, *Über einige Chinazoline aus o-Amino-m-xylyl-p-toluidin.* Als Derivat des o-Aminobenzylamins sollte das o-Amino-m-xylyl-p-toluidin (vgl. Vff., J. f. pr. Chem. [2] **71**. 153; C. **1905**. I. 928) bei der Acylierung Chinazolinderivate liefern, doch verlief die Umsetzung relativ leicht nur bei Anwendung von Ameisensäure, $COCl_2$ und CS_2. — *Bz-(6)-Methyl-3-N-p-tolyl-3,4-dihydrochinazolin* (Formel I.). B. a) bei etwa einstünd. Erwärmen von 10 g o-Amino-m-xylyl-p-toluidin mit 15 g Orthoameisensäureäther am Rückflufskühler auf dem Wasserbade (Ausbeute an Rohprod. 60% der Theorie) und b) in etwas schlechterer Ausbeute bei Anwendung 80%ig. Ameisensäure statt des Orthoesters. Aus A. weifse Blättchen, $C_{16}H_{16}N_2$, F. 158°, sll. in Bzl. und Chlf., l. in A. u. Ä., weniger ll. in Lg. und PAe., unl. in W. Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Bzl. 235,9, ber. 236. Salze: Chlorhydrat, $C_{16}H_{16}N_2HCl + 3H_2O$, weifse Nadeln, F. (wasserfrei) 212°. Sulfat, Nadeln, F. 132°. Nitrat, lange, schwach gelbliche Nadeln, bei 95° schm. und bei 170° sich zers. *Pikrat*, $C_{22}H_{19}N_5O_7$, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 201°. Pt-Salz, $(C_{16}H_{16}N_2H)_2PtCl_6$, gelbliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 202°. Bei Einw. von Br auf die alkoh. Lsg. der Base tritt keine Substitution, sondern nur

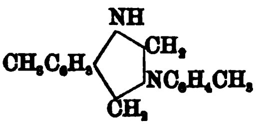
Addition unter B. der *Verb.* $C_{16}H_{16}N_2Br_2$ (Formel II.) ein, aus A. rote Nadeln. Die

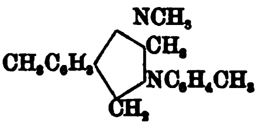
I. 

II. 

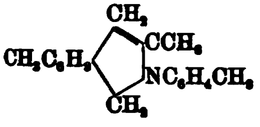
alkoh. Lsg. wird durch schweflige S. entfärbt und aus dieser Lsg. die Base durch Alkali wieder ausgefällt. Mit Jod entstand das *Additionsprod.* $C_{16}H_{17}N_2J_3$ (Formel III.), aus A. glänzende, rötliche Kristalle. Bei der Reduktion mit dem Vierfachen der berechneten Menge Na nimmt die Base in alkoh. Lsg. fast quantitativ 2 H auf unter B. des zu erwartenden *Tetrahydrochinazolins* (Formel IV.), weiße Nadeln, $C_{16}H_{18}N_2$, F. 138°, ll. in Bzl. und Chlf., etwas schwerer l. in A. u. Ä., unl. in W. Salze: Chlorhydrat, weiße Würfel. Nitrat, lange, gelbliche Nadeln. Sulfat, kleine, weiße Nadeln. Pt-Salz, aus Eg. derbe, gelbe Nadeln, aus A. kleine, braune Kristalle. $(C_{16}H_{18}N_2H)_2PtCl_6$, F. 203—205°. *Pikrat,* $C_{22}H_{21}N_5O_7$, aus Eg. gelbe, an der Luft sich rötende Nadeln, F. 200°. Beim 3-stünd. Erhitzen liefert die Tetrahydrobase (2 g) mit 4 g CH_3J in methylalkoh. Lsg. im Druckrohr auf 100° das *Bz-6-Methyl-1-N-methyl-3-N-p-tolyltetrahydrochinazolin*, aus Lg. und wenig A. rhombische Tafeln, $C_{17}H_{20}N_2$ (Formel V.), F. 155°. Chlorhydrat, quadratische Tafeln. Jodhydrat, Prismen. Pt-Salz, Kristallbüschel.

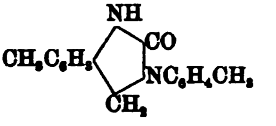
III. 

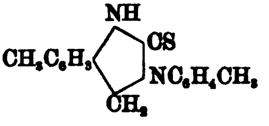
IV. 

V. 

Ein homologes Dihydrochinazolinderivat durch Anwendung von Essigsäure, bezw. Derivaten unter den verschiedensten Bedingungen zu erhalten, gelang nicht. Beim kurzen Erwärmen von 10 g o-Amino-m-xylyl-p-toluidin mit 10 g Acetanhydrid auf dem Wasserbade entstand nur das *o-Acetylamino-m-xylyl-p-acettoluidid*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NHCOCH_3)[CHN(C_6H_4CH_3)COCH_3]$, aus verd. A. sechsseitige Blättchen, F. 135° (Ausbeute 76%, der theoretischen). Spaltet beim Kochen mit verd. SS. sehr leicht beide Acetylgruppen ab. Dagegen gelang die Synthese des *Bz-6-Methyl-2-methyl-3-p-tolyl-3,4-dihydrochinazolins* (Formel VI.) beim kurzen Erwärmen von 5 g o-Amino-m-xylyl-p-toluidin mit 4 g salzsaurem Acetiminoäther in wasserfreier Bzl.-Lsg. Aus Lg. derbe, große Kristalldrusen, $C_{17}H_{18}N_2$, F. 89—93°, ll. in Bzl., Ä., A. und Chlf., unl. in W. Chlorhydrat, quadratische, durchsichtige Blättchen, F. 261°. Pt-Salz, $(C_{17}H_{18}N_2)_2H_2PtCl_6$, a) gelbe Nadelbüschel, später Rhomben, F. 235°, und b) quadratische Blättchen, F. 207° unter Zers. — *Bz-6-Methyl-2-keto-3-N-p-tolyltetrahydrochinazolin* (Formel VII.). B. a) beim Erhitzen von 8 g Amino-

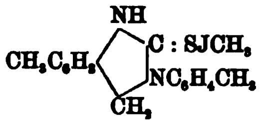
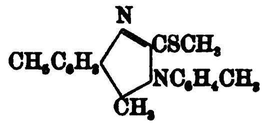
VI. 

VII. 

VIII. 

xylyltoluidin mit 2 g Harnstoff auf etwa 150° (Ausbeute 62% der Theorie) u. b) beim Sättigen der Bzl.-Lsg. des Toluidinderivats mit $COCl_2$. Aus Eg. und etwas W. weiße Nadeln, F. 238—240°, ll. in h. A., Essigester und Bzl., schwerer l. in Ä. u. Lg., unl. in W. Bei Einw. von Kaliumcyanat auf das Aminoxylyltoluidin in verd. HCl entsteht intermediär ein *Doppelharnstoffderivat* der Formel $C_{17}H_{20}O_2N_4$, weißes

Pulver, F. 219° unter Zers., das erst beim Erhitzen in das obige Ketochinazolin übergeht. — *Bz-6-Methyl-2-thio-3-N-p-tolyltetrahydrochinazolin* (Formel VIII.),

IX.  X. 

Beim 4-stdg. Erhitzen von 1 g Aminoxylyltoluidin in 3 g absolutem A. mit 3 g CS_2 und etwas Schwefelblumen im Druckrohr auf 130—140° (Ausbeute 83% der Theorie, bezw. in einer etwas geringeren Ausbeute beim Erhitzen ohne Druckrohr). Aus A. sechseckige, durchsichtige Blättchen, $C_{16}H_{16}N_2S$, bei 200° gelb werdend und bei 258—260° schm., unl. in NaOH, swl. in A., Ä. u. CS_2, leichter l. in Bzl., Chlf. u. Eg. Läfst sich nur im Druckrohr bei höherer Temperatur zum Ketotetrahydrochinazolin, F. 238°, entschwefeln und durch Na in alkoh. Lsg. zur Tetrahydrobase, F. 138°, reduzieren. Salze: Sulfat, kleine verzweigte Nadeln, F. über 275°. Chlorhydrat, strahlige Kristallblättchen, F. 220—225°. — Pt-Salz, sehr kleine gelbe Kristalle, F. 250° unter Zers. — *Pikrat*, sechseckige, durchsichtige, gelbe Tafeln, F. 240°. — *Acetat*, sechseckige Tafeln, F. 257°. — *Oxalat*, lange weifse Nadeln. — Beim 4-stdg. Erhitzen mit 2 g CH_3J und 30 ccm CH_3OH im Druckrohr auf 130° liefert die Thioverb. (1 g) das *Bz-6-Methyl-2-jodmethylthio-3-N-p-tolyltetrahydrochinazolin* (Formel IX.) (Ausbeute 77% der Theorie). Aus 70%ig. A. gelbe Stäbchen, bei 255° sich bräunend und bei 260° unter Zers. schm. Beim Alkalischmachen der h. filtrierten alkoh. Lsg. mit NaOH wurde das freie *Bz-6-Methyl-2-methylthio-3-N-p-tolyl-3,4-dihydrochinazolin* (Formel X.), aus verd. A., kleine durchsichtige Prismen, F. 87°, erhalten. Starke Base, l. in Ä., Bzl., Essigäther, weniger leicht l. in verd. A.; wird durch Zn und verd. H_2SO_4 unter Merkaptanentw. zur Tetrahydroverb., F. 138°, reduziert. Salze: Sulfat, lange weifse Nadeln, F. 208°. Chlorhydrat, lanzettförmige Stäbchen, F. 258°. Pt-Salz, sehr kleine Kriställchen, F. 222°, und *Pikrat*, dünne gelbe Nadeln, F. 168°. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 209—28. 24/2. [Jan.] Dresden. Organ.-chem. Lab. Techn. Hochschule.) ROTH-Breslau.

A. Astruc, *Piperazinbenzoat und -salicylat.* Durch Zusammengiefsen der alkoh. Lsgg. von 2 Mol. Benzoesäure, bezw. Salicylsäure, u. 1 Mol. Piperazin erhält man die beiden Piperazinsalze in kristallinischer Form. Das Benzoat, $(C_6H_5COOH)_2C_4H_{10}N_2$, bildet weifse Blättchen von schwachem Benzoesäuregeruch und aromatischem Geschmack, die sich bei 120° verflüchtigen, ohne zu schm., l. bei 15° in 4,2 Tln. W., 16,3 Tln. 90%ig. und 46,4 Tln. absol. A.; ist gegenüber Helianthin alkal., gegenüber Phenolphtaleïn einsäurig. Das Salicylat, $(OH\cdot C_6H_4\cdot COOH)_2C_4H_{10}N_2$, bildet weifse, geruchlose Nadeln von süfsem Geschmack, die sich bei 160° verflüchtigen, ohne zu schm., l. bei 15° in 90 Tln. W., 200 Tln. 90%ig., 450 Tln. absol. A.; ist gegen Helianthin neutral, gegen Phenolphtaleïn einsäurig. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 169—71. 5/3.) DÜSTERBEHN.

James Leicester, *Einwirkung von Chinonen auf o-Diamine, o-Nitroanilin, m-Nitroanilin und 2-Nitro-p-toluidin. Vorläufige Mitteilung.* Vf. hat früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2793; C. **90**. II. 654) gezeigt, dafs o-Nitroanilin u. 2-Nitro-p-toluidin auf Chinon, Toluchinon und Naphtochinon analog einwirken, wie Anilin auf Chinon. Durch Reduktion mit Schwefelammonium wurden Chinonfluorindine

I. $C_6H_4{<}^{NH}_{-N}{>}C_6O_2{<}^{N-}_{NH}{>}C_6H_4$ II. $C_6H_4{<}^{NH}_{-N}{>}C_6H_2{<}^{N-}_{NH}{>}C_6H_4$

und Chinonphenazinderivate erhalten (Proceedings Chem. Soc. **9**. 9). Jetzt hat

der Verfasser durch Reduktion von *Chinonhomofluorindin* (I.) mit HJ *Homofluor-*

III. $C_6H_2O_2<\overset{N}{\underset{N}{|}}>C_6H_3\cdot CH_3$ IV. $C_6H(CH_3)O_2<\overset{N}{\underset{N}{|}}>C_6H_4$

indin (II.) dargestellt und in ähnlicher Weise *Chinon-α-methylphenazin* (III.) reduziert. Auch *Chinonphenotolazin* (IV.), *Naphtochinonphenazin* (V.) u. *Naphtochinon-*

V. $C_{10}H_4O_2<\overset{N}{\underset{N}{|}}>C_6H_4$ VI. $C_{10}H_4O_2<\overset{N}{\underset{N}{|}}>C_6H_3\cdot CH_3$

tolazin (VI.) wurden untersucht. Die Absorptionsspektren einiger Verbb. werden bezüglich des Ursprungs der Färbung organischer Verbb. untersucht. (Proceedings Chem. Soc. 22. 41. 9/2. Ausführliches Referat nach J. Chem. Soc. London später!)
POSNER.

Emil Fischer, *Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteïne.* (Vortrag vor der Deutschen chem. Gesellschaft.) Da die Proteïnstoffe bei allen chemischen Prozessen im lebenden Organismus beteiligt sind, so darf man von der Aufklärung ihrer Struktur und ihrer Metamorphosen die wichtigsten Aufschlüsse für die biologische Chemie erwarten. Die physiologische Chemie hat die zahlreichen *natürlichen Proteïne* in mehrere Dutzend scharf unterschiedener Glieder nach Löslichkeit und Fällungsverhältnissen geordnet, manche davon in kristallisiertem Zustand darstellen gelehrt, man weiß, daß die einzelnen Individuen Träger verschiedener biologischer Funktionen sind, und daß alle diese Körper unter dem Einfluß bestimmter Fermente tiefgreifende, charakteristische Zerss. erfahren. Von der chemischen Zus. sind nur die Ergebnisse der Elementaranalyse bekannt, sowie die Resultate der Hydrolyse durch SS. oder Alkalien und durch Verdauungsfermente, bei welcher aus allen Proteïnen neben NH_3 nach- und nebeneinander Albumosen, Peptone und schließlich Aminosäuren entstehen. Letztere werden von der überwiegenden Mehrzahl der Sachverständigen als die wahren Bestandteile der Proteïne betrachtet. Über die Natur der beiden ersten Spaltprodd. ist man kaum besser unterrichtet als über die Proteïne selbst, dagegen ist für viele der Aminosäuren die Struktur festgestellt und die Synthese verwirklicht worden. Auf dieser Basis muß die chem. Forschung auch weiterbauen, die sich die Aufklärung u. künstliche Reproduktion der Peptone, Albumosen und Proteïne zum Ziel gesetzt hat. Daher begann Redner vor 6 Jahren, als er sich dem Studium der komplizierten Proteïne widmete, mit den einfachen Aminosäuren, es gelang ihm, eine neue Trennungsmethode für die Monoaminosäuren, die Estermethode, zu finden, damit die Hydrolyse der Proteïne genauer zu verfolgen, die Isolierung der bekannten Aminosäuren zu erleichtern, die Auffindung neuer Glieder dieser Klasse zu ermöglichen; es gelang ihm ferner die Umwandlung der Aminosäuren in ihre amidartigen Anhydride (*Polypeptide*), deren höhere Glieder den natürlichen Peptonen so ähnlich sind, daß man sie als ihre nächsten Verwandten betrachten kann, und daß ihre Gewinnung den Beginn der Synthese der natürlichen Peptone und Albumosen vorstellen dürfte. — Wegen des großen Umfanges, den das experimentelle Material nun angenommen hat, gibt Redner einen Auszug aus den eigenen und den aus seinem Institute stammenden Publikationen. Hier kann jedoch nur ein kurzer Abriß davon gegeben werden, über die Originalarbeiten ist jeweilig im C. referiert worden, es muß auf die Register der einzelnen Bände verwiesen werden.

I. Aminosäuren.

Zu Beginn der Verss. waren 9 Monoaminosäuren, 3 Diaminosäuren und das S-haltige Cystin als Spaltprodd. von Proteïnen bekannt; die Synthese war realisiert bei Glykokoll, Alanin, α-Aminovaleriansäure, Leucin, Asparaginsäure, Glutamin-

säure, Phenylalanin und Tyrosin. Zur Darst. der schon bekannten u. neuer Aminosäuren wandte Redner von älteren Methoden die Wechselwirkung von NH_3 und α-Halogenfettsäuren, ferner die STRECKERsche Methode der Vereinigung des Aldehyds mit HCN und NH_3 mit nachfolgender Verseifung des Aminocyanhydrins an. (α-Halogenfettsäuren wurden nach einer neuen bequemen Methode durch Bromierung der Monoalkylmalonsäuren $R \cdot CH[CO_2H]_2$ u. Abspaltung von CO_2 aus den bromierten SS. durch Erhitzen gewonnen, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3062; C. **1904**. II. 1206):

$$R \cdot CBr[CO_2H] \longrightarrow R \cdot HCBr \cdot CO_2H.$$

Die *Diamino-* u. *Oxyaminosäuren* gewann Redner aufser nach den oben angegebenen Methoden nach folgenden neuen: aus Phtaliminobromfettsäuren durch Einw. von NH_3 und Abspaltung der Phtalylgruppe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 454; C. **1901**. I. 679; Aufklärung des Ornithins als α,δ-Diaminovaleriansäure):

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot CO_2H \longrightarrow NH_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H;$$

durch Einw. von HNO_2 auf γ-Cyanpropylmalonester und Reduktion des entstandenen α-Oximino-δ-cyanvalerianesters mit Na u. A. (zu rac. Lysin):

$$NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot CO_2C_2H_5 \longrightarrow$$
$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H,$$

und durch Wechselwirkung von NH_3 mit doppelt ungesättigten SS. (FISCHER, SCHLOTTERBECK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2357; C. **1904**. II. 423):

$$\text{(Sorbinsäure) } CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H. \text{ — Diaminocapronsäure.}$$

Aus Aldol wurden nach STRECKER α-Amino-γ-oxyvaleriansäure (FISCHER, LEUCHS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3787; C. **1902**. II. 1414), aus l- und d-Arabinose wurde l- u. d- Glucosaminsäure erhalten; die d-Verb. war identisch mit dem Oxydationsprod. des Glucosamins. Die SS. liefsen sich umgekehrt zum Zuckerderivat reduzieren. Und so war die totale Synthese des physiologisch wichtigen Glucosamins verwirklicht und auch seine Konstitution festgestellt. Aus Glykolaldehyd wurde Serin synthetisiert und damit auch dessen Struktur als $CH_2(OH) \cdot CH(NH_2)CO_2H$ endgültig festgelegt.

Derivate der Aminosäuren. Für Zwecke der Isolierung, Reinigung und Kondensation der Aminosäuren hat Redner in erster Linie die wichtigen, reaktionsfähigen *Ester* benutzt. Aus ihren primär sich bildenden Salzen können die Ester, bequemer als nach CURTIUS, frei gemacht werden, wenn man die konz. wss. Lsgg. der Salze bei guter Abkühlung mit konz. Alkali versetzt und ausäthert, bei in W. sll. Estern die wässerige Flüssigkeit gleichzeitig mit K_2CO_3 sättigt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 433; C. **1901**. I. 678). Beim Tyrosinester und den Estern der Diaminosäuren löst man die rohen Salze in Methyl- oder Äthylalkohol, bestimmt in einer kleinen Probe den Cl-Gehalt und versetzt dann die Hauptmenge mit der für das Cl berechneten Menge Na-Methylat (FISCHER, SUZUKI, S. 452). Hinderlich ist die Neigung der Ester, mit W., besonders w., die Aminosäuren zurückzubilden. Die Ester sind ausschliefslich Basen und zeigen deren Rkk.: Beim Stehen, rascher beim Erhitzen auf 160—180° oder bei längerem Kochen unter 15 mm Druck mit etwas $ZnCl_2$ oder mit alkoh. NH_3 gehen sie — die Methylester leichter als die Äthylester (S. 1000) — in *Diketopiperazine*, $NH{<}^{CH_2 \cdot CO}_{CO \cdot CH_2}{>}NH$, über; Diketopiperazine entstehen auch, wahrscheinlich unter Zwischenbildung der Ester des Dipeptids, aus den Estern α-halogenacylierter Aminosäuren und NH_3 (FISCHER, OTTO, Ber.

Dtsch. chem. Ges. **36.** 2112; C. **1903.** II. 344), durch Anhydrisierung der Dipeptide beim Schmelzen (LIEBIGs Ann. **340.** 126; C. **1905.** II. 221), durch Umlagerung und Polymerisation des öligen Laktons bei α-Amino-γ-oxyvaleriansäure (FISCHER, LEUCHS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35.** 3798; C. **1902.** II. 1414). — Mit fl. NH_3 verwandeln sich die Ester in Amide (Asparaginsäurediamid, FISCHER, KÖNIGS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37.** 4599; C. **1905.** I. 350). — Die bisher unbekannten *Chloride* der Aminosäuren und ihrer Acetylverbb. wurden dargestellt mittels Thionylchlorid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36.** 2099; C. **1903.** II. 344), hauptsächlich aber mittels PCl_5 in Acetylchloridlsg. u. als HCl-Salze erhalten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37.** 3070; C. **1904.** II. 1206). — Zur Erkennung u. Trennung von Gemischen der Aminosäuren wurden aufser der verschiedenen Löslichkeit fraktionierte Dest. der Ester, Phenylisocyanatverbb., welche beim Eindampfen mit HCl leicht in die schön kristallisierenden u. scharf schm. Hydantoinverbb. übergehen (FISCHER, MOUNEYRAT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 2393; C. **1900.** II. 844), β-Naphtalinsulfoverbb. (FISCHER, BERGELL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35.** 3779; C. **1902.** II. 1469) (durch Schütteln der sehr verd. und unreinen Lsg. mit β-Naphtalinsulfochlorid) und Cu-Verbb., bei Diaminosäuren noch Abscheidung mittels Phosphorwolframsäure unter bestimmten Vorsichtsmafsregeln benutzt.

Mit Ausnahme des Glykokolls enthalten sämtliche Aminosäuren, die aus den Proteïnen entstehen, ein asymm. C-Atom und sind auch, soweit sie in der Natur vorkommen, optisch-aktiv. Die Synthese liefert aber racemische Formen; ihre Spaltung in die optischen Isomeren geschah anfangs mittels der Benzoylverbb. (dargestellt unter Anwendung von $NaHCO_3$, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 2451; C. **99.** II. 765), welche starke SS. sind und sich mit optisch-aktiven Basen zu Salzen verbinden, die sich durch Kristallisation in die Isomeren trennen lassen; die aktiven Benzoylverbb. liefern bei der Hydrolyse dann die entsprechenden aktiven Aminosäuren; später durch andere Acylverbb., besonders Formylverbb. (dargestellt durch Kochen mit trockener Ameisensäure, FISCHER, WARBURG, S. 186); sie verwandeln sich schneller und leichter in die Aminosäuren, die Gefahr der Racemisierung ist bei ihnen vermindert. — Von Aminosäuren, bezw. deren Derivaten wurden so dargestellt und charakterisiert: Glykokoll, Sarkosin, Alanin, α-Aminobuttersäure, α-Aminoisovaleriansäure, racem., l- (natürliches) u. d-Leucin, α-Amino-n-capronsäure, racem., d- u. l-Phenylalanin, γ-Phenyl-α-aminobuttersäure, Tyrosin, Asparagin-, Glutaminsäure, Pyrrolidin-α-carbonsäure (vom Redner zu *Prolin* abgekürzt), Oxyprolin, Serin, Isoserin, α-Amino-γ-oxyvaleriansäure, Galaheptosaminsäure, Glucosaminsäure, α,β-Diaminopropionsäure, α,γ-Diaminobuttersäure, α,δ-Diaminovaleriansäure (Ornithin), Diaminovaleriansäure (unbekannter Struktur), Lysin (α,ε-Diaminocapronsäure), Diaminocapronsäure (unbekannter Struktur), Arginin, Histidin und Cystin.

II. Polypeptide.

Als *Polypeptide* bezeichnet Redner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36.** 2094; C. **1903.** II. 344) die amidartigen Verkettungsprodd. von Aminosäuren, um an die natürlichen *Peptone* zu erinnern, die im wesentlichen ein bisher untrennbares Gemisch von Polypeptiden sein dürften. Nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Aminosäuren sollen sie als Di-, Tri-, Tetrapeptide etc. unterschieden werden. Das einfachste Polypeptid ist Glycylglycin, $NH_2CH_2CO \cdot NHCH_2CO_2H$, dessen Benzoylverb. schon von CURTIUS dargestellt war. *Dipeptide* oder Derivate von ihnen entstehen bei Aufspaltung der Anhydride der Aminosäuren, der Diketopiperazine, durch Erwärmen mittels SS. oder durch verd. Alkali:

$$NH{<}{}^{CH_2 \cdot CO}_{CO \cdot CH_2}{>}NH \longrightarrow NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$

(FISCHER, FOURNEAU, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 2868; C. **1901.** II. 979; FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38.** 607; C. **1905.** I. 809). Unsymmetrisch substituierte Diketopiperazine (I. u. II.) entstehen aus zwei verschiedenen Dipeptiden [dasselbe



Diketopiperazin z. B. aus Leucylglycin und Glycylleucin (LIEBIGs Ann. **340.** 127; C. **1905.** II. 221)] und liefern bei Aufspaltung wieder beide Dipeptide; bei Aufspaltung von d-Alaninanhydrid mit Alkali tritt weitgehende Racemisierung ein (S. 1000). — *Dipeptide und Polypeptide* können erhalten werden durch Erhitzen von Aminosäureestern (am geeignetsten Methylestern) für sich oder mit anderen Aminosäureestern (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35.** 1095; **37.** 2501; C. **1902.** I. 909; **1904.** II. 424):

$$2\,NH_2CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2CH_3 = CH_4O + NH_2CH_2CO \cdot (NHCH_2CO)_4 \cdot NHCH_2 \cdot CO_2CH_3,$$

durch Einführung von halogenhaltigen Acylen in die Aminosäuren und nachträgliche Behandlung mit NH_3:

$$ClCH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2CO_2H + 2\,NH_3 = NH_4Cl + NH_2CH_2CO \cdot NHCH_2CO_2H.$$

Das Dipeptid läßt sich von neuem mit dem Halogenacyl verkuppeln; durch fortgesetzte derartige Behandlung wurde die Synthese bis zum Pentapeptid geführt und kann wohl noch höher geleitet werden. — Die meisten Polypeptide hat Redner dargestellt mittels der Halogenacylverbb., nämlich durch Kombination von Aminosäureestern mit Halogenfettsäurechloriden (Chloracetylchlorid, Bromisocapronylchlorid), Einw. von NH_3 auf die entstehenden Prodd. und Verseifung der Ester (FISCHER, OTTO, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36.** 2106; FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37.** 3070; C. **1903.** II. 344; **1904.** II. 1206):

$$ClCH_2 \cdot COCl \longrightarrow ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 \longrightarrow NH_2CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H;$$

Statt der Ester konnten auch die Salze der Aminosäuren selbst Verwendung finden. Einw. von NH_3 auf α,δ-Dibromvalerylchlorid führt nicht zum Diamid, sondern zum Pyrrolidinring (Prolylalanin, $\underbrace{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH}_{NH} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ aus α,δ-Dibromvalerylalanin, FISCHER, SUZUKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37.** 2842; C. **1904.** II. 643). — Ein weiterer Weg zum Aufbau von Polypeptiden ist der durch Verlängerung der Kette am Carboxyl, nämlich durch Einw. von Aminosäureestern auf Chloride der Aminosäuren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36.** 2094. 2106; C. **1903.** II. 344) und Verseifung der entstehenden Ester; bei Anw. von α-Bromisocapronylglycinglycylchlorid führt Austausch des Br gegen NH_2 zu weiteren Polypeptiden (Leucylpentaglycylglycin; S. 1000):

$$C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl \longrightarrow C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO(NH \cdot CH_2CO)_5 \cdot NH \cdot CH_2CO_2H.$$

Zur Synthese von optisch-aktiven Polypeptiden ist die Übertragung der Halogenacylmethode auf die aktiven Aminosäuren geeignet (Darst. von Glycyl-l-tyrosin etc., FISCHER, LEUCHS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37.** 2495; C. **1904.** II. 424). — Eine zweite Methode beruht auf der Anwendung von optisch-aktiven Halogenacylen (Darst. von l-Alanylglycin aus linksdrehendem α-Brompropionylchlorid, FISCHER, WARBURG, LIEBIGs Ann. **340.** 165; C. **1905.** II. 306). — Enthält das Halogenacyl ein asymmetrisches C-Atom (α-Brompropionylbromid, α-Bromisocapronylchlorid), so entstehen zwei isomere optisch-aktive Halogenverbb., bezw.

Dipeptide, die sich entweder durch Kristallisation zu optisch-aktiven einheitlichen Dipeptiden trennen lassen (FISCHER, KÖNIGS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4591; C. **1905**. I. 350), oder bei denen, wenn eine Scheidung nicht möglich ist, die Einheitlichkeit in Frage steht. — Die Verss., racemische Halogenacylaminosäuren (α-Bromisocapronylglycin) durch Alkaloide zu spalten, hatten noch keinen rechten Erfolg. — Bisher sind etwa 70 Polypeptide verschiedenster Zus. bereitet, die Redner in Tabellen nach Anzahl der Aminosäurereste in Dipeptide, Tripeptide etc. geordnet, mit der zugehörigen Literatur anführt; das höchste, bereits aufgebaute ist das Heptapeptid Leucylpentaglycylglycin, $C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2 \cdot CO_2H$.

Struktur der Polypeptide und Diketopiperazine. In Polypeptiden, auch solchen aus Oxyaminosäuren, wo eine esterartige Verkuppelung möglich ist, ist die amidartige Bindung der Aminosäuren nachgewiesen. Möglich sind aber Laktam- und Laktimformen einerseits, freie Aminosäure und intramolekulares Salz andererseits; für *Glycylglycin* ergeben sich danach vier Formeln:

$$\text{I. } NH_2CH_2CO \cdot NHCH_2CO_2H \qquad \text{II. } NH_2CH_2C(OH):NCH_2CO_2H$$
$$\text{III. } \underline{NH_3CH_2CO \cdot NHCH_2COO} \qquad \text{IV. } \underline{NH_3CH_2C(OH):NCH_2COO}$$

Eine Auswahl war bisher nicht zu treffen, daher gebraucht Redner die erste, einfachste. — Bei einigen Polypeptiden scheinen in der Tat verschiedene Zustände wahrnehmbar zu sein. Leucyldiglycylglycin ist amorph in A. ll., kristallinisch in A. swl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 611; C. **1905**. I. 809), Glycylglycincarbonsäure gibt zwei verschiedene Ester (α- u. β-Verb. genannt; Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2096; C. **1903**. II. 344). Ist Aminodicarbonsäure oder Diaminosäure im Polypeptid enthalten, so schwankt die Wahl, z. B. bei Asparagylmonoglycin und beim Dipeptid der Diaminopropionsäure, zwischen den Formeln (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4594; **38**. 4173; C. **1905**. I. 350 u. S. 452):

$$\begin{array}{l} CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CO_2H \\ | \\ CH \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array},$$

$$\text{bezw.} \quad \begin{array}{r} NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \\ HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \end{array} \quad \text{u.} \quad \begin{array}{r} NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH \cdot CO_2H \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{array}.$$

Für das einfachste *Diketopiperazin* sind drei Möglichkeiten gegeben:

$$NH<\begin{array}{l} CO-CH_2 \\ CH_2-CO \end{array}>NH, \qquad N<\begin{array}{l} C(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot C(OH) \end{array}>N, \qquad N<\begin{array}{l} C(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \text{——} CO \end{array}>NH.$$

Bei Aufspaltung des Alaninanhydrids mit Alkali wurde auch vorübergehend eine Alkaliverb. beobachtet, die wahrscheinlich das Derivat einer Enolform ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 609; C. **1905**. I. 809; FISCHER, KAUTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2375; C. **1905**. II. 543).

Konfiguration der Polypeptide. Sie bilden nach ihrem Gehalt an asymm. C-Atomen 2^n optische Isomere, z. B. das Dipeptid $NH_2 \cdot \overset{*}{C}HR \cdot CO \cdot NH \cdot \overset{*}{C}HR \cdot CO_2H$ 4 aktive Formen, von denen je zwei eine racemische Verb. bilden können. Bei Benutzung von racemischem Rohmaterial ist also a priori die B. von zwei isomeren inaktiven Substanzen zu erwarten, und diese müssen schon auftreten bei den halogenhaltigen Zwischenprodd.: $Br \cdot \overset{*}{C}HR \cdot CO \cdot NH \cdot \overset{*}{C}HR \cdot CO_2H$. Das gleiche gilt für die Ankuppelung von jeder weiteren Aminosäure mit einem asymm. C-Atom (FISCHER, LEUCHS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2486; C. **1904**. II. 424; Leucylphenyl-

alanin, Leuchs, Suzuki, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3306; C. **1904**. II. 1305). Häufig entsteht nur eine einzige Form des Polypeptids, welche wohl unter den Bedingungen der Synthese als die begünstigste anzusehen ist; wo auch die zweite Form entsteht, ist in der Regel das Mengenverhältnis sehr ungleich. Die Isomeren können sich aber so ähnlich sein, daſs sie hartnäckig Mischkristalle bilden, u. daſs die Entscheidung über die Einheitlichkeit sehr erschwert ist (Liebigs Ann. **340**. 127; C. **1905**. II. 221). — Sind beim Aufbau der optisch-aktiven Polypeptide beide Komponenten einheitlich aktiv, so kann nur ein Prod. resultieren (aus d-Alanylchlorid u. d-Alaninester nur d-Alanyl-d-alanin). Ist ein Komponent aktiv, der andere racemisch, so sind zwei optisch-aktive Substanzen zu erwarten, die aber keine optischen Antipoden sind u. durch bloſse Kristallisation getrennt werden können (Bromisocapronylasparagin, resp. Leucylasparagine). Wo diese Trennung durch Kristallisation nicht gelingt, ist offenbar B. von Mischkristallen („*partielle Racemie*") anzunehmen.

Aus Cystin, $CO_2H\cdot\overset{*}{C}H(NH_2)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot\overset{*}{C}H(NH_2)\cdot CO_2H$, und 2 Mol. eines racemischen Säurechlorids, z. B. d- und l-α-Brompropionylchlorid, entstehen die beiden Kombinationen dd- und ll-Dibrompropionylcystin annähernd in gleicher Quantität, während die dritte Kombination dl- unabhängig von diesen beiden ist und daher auch das einzige Prod. der Rk. sein kann. — Für die Bezeichnung der optisch-aktiven Polypeptide benutzt Redner die schon eingebürgerten sterischen Namen der aktiven Aminosäuren, also z. B. l-Leucyl-l-asparagin u. d-Leucyl-d-asparagin, für die Racemformen von Polypeptiden mit nur 1 asymm. C-Atom sind z. B. dl-Leucylglycin, Glycyl-dl-leucin die beiden inaktiven Isomere. Bei mehreren asymm. C-Atomen, z. B. Alanylleucin, ergeben sich folgende Antipodenpaare:

d-Alanyl-d-leucin u. l-Alanyl-l-leucin } I. und d-Alanyl-l-leucin l-Alanyl-d-leucin } II.

Die Racemformen sind dann abgekürzt: dl-Alanyl-dl-leucin und dl-Alanyl-ld-leucin. Ist die Konfiguration noch nicht festgestellt, so unterscheidet Redner die Isomeren vorläufig in A (schwerer l. Kombination) und B. Zur Feststellung der Konfiguration von A und B ist bisher am bequemsten die Hydrolyse mittels Pankreassaft. — Konfiguration der 2,5-Diketopiperazine. Auch bei diesen berechnet sich die Zahl der optischen Isomeren nach der Zahl der asymm. C-Atome, die bei Derivaten der gewöhnlichen Aminosäuren nur 2 betragen kann; Alanylleucinanhydrid existiert also in 4 optisch-aktiven und 2 racemischen Formen. Ist das Diketopiperazin aus 2 Mol. derselben Aminosäure gebildet, z. B. d-Alaninanhydrid (S. 1000), so existieren im Einklang mit der Theorie 2 optisch-aktive Antipoden, der entsprechende Racemkörper und eine inaktive spaltbare Mesoform mit trans-Stellung der Substituenten.

Eigenschaften der Polypeptide. Die Polypeptide zeigen bereits vollständig den Charakter der Peptone. Die meisten Polypeptide, auch solche aus schwer l. Aminosäuren, sind in W. ll., in absol. A. fast unl.; die in W. wl. lösen sich in Mineralsäuren und Alkalien leicht auf unter Salzbildung, viel weniger in Essigsäure, viele sind ll. in A. bei Zusatz von wenig wss. NH_3; beim Wegkochen des letzteren fällt das Polypeptid aus; einige sind im amorphen Zustand in A. l., werden jedoch, zumal in der Wärme, in den unl. kristallinischen Zustand übergeführt. Die meisten schmelzen über 200° unter gleichzeitiger Gasentw. (und meistens Dunkelfärbung); einige zers. sich, ohne zu schmelzen; die meisten *Dipeptide* gehen beim Schmelzen teilweise oder vollständig in Diketopiperazine über. Die Polypeptide schmecken schwach bitter oder schwach fade (die Anwesenheit von Aminosäuren neben Polypeptiden ist vielfach durch den süſsen Geschmack der ersteren zu empfinden), bei isomeren Polypeptiden herrscht manchmal Geschmacksdifferenz;

die natürlichen Peptone haben ebenfalls bitteren Geschmack. Im Gegensatz zu den Aminosäuren haben die aktiven Polypeptide ein recht starkes Drehungsvermögen, das aber sehr wechselt; Multirotation wurde bisher nicht beobachtet. Gegen Phosphorwolframsäure verhalten sich einfache Dipeptide wie die α-Aminosäuren, mit der Länge der Kette und dem Eintritt von Diaminosäuren wächst die Fällbarkeit; die Ndd. lösen sich in überschüssiger Phosphorwolframsäure. — Die gewöhnlichen Polypeptide färben sich, zum Unterschied von den cyklischen Diketopiperazinen, beim kurzen Kochen der wss. Lsg. mit gefälltem Kupferoxyd sofort blau oder blauviolett, die meisten Cu-Salze sind in W. ll., teilweise auch in A. l.; die für natürliche Peptone als charakteristisch angenommene *Biuretfärbung* der Alkalikupferverbb. — man fügt am besten zur ziemlich stark alkal. Lsg. des Polypeptids das Cu-Salz in relativ kleiner Menge zu — fällt bei vielen positiv aus u. wird mit der Verlängerung der Kette, sowie mit der Veresterung oder Amidierung des Carboxyls stärker. Von Dipeptiden zeigte bisher nur eins von zweifelhafter Reinheit die Färbung.

Derivate u. Spaltungen der Polypeptide. Bei den Polypeptiden spielen die Aminogruppen und das Carboxyl die gleiche Rolle wie bei den Aminosäuren. Zur Abscheidung und Erkennung eignen sich besonders die zwl. β-Naphtalinsulfoverbb. Mit Chlorkohlensäureester läfst sich die Carbäthoxylgruppe einführen (Fischer, Fourneau, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2875; C. **1901**. II. 979). Sehr wichtig für Erkennung, Trennung und höheren Aufbau sind die Ester, die mit alkoh. HCl entstehen. Vermeidet man dabei längeres Erwärmen, so ist die Gefahr der Hydrolyse der Polypeptide gering; die Ester lassen sich durch kalte verd. Alkalien glatt und ohne Hydrolyse verseifen, gehen mit heifsem W. teils in Diketopiperazine (bei Dipeptiden), teils in andere Prodd., mit alkoh. NH_3 glatt in Diketopiperazine über. Bei Estern der Dipeptide, bei welchen die NH_2-Gruppe durch Acyl oder Carbäthoxyl substituiert ist, bewirkt alkoh. oder fl. NH_3 B. von Amid (Trennung der Dipeptide von den übrigen Polypeptiden). Die Ester sind in PAe. unlöslich, in Ä. wl., viele sind in Chlf. löslich. — Durch HNO_2 wird die NH_2-Gruppe, aber auch ein Teil der Imidgruppe als N abgespalten. $KMnO_4$ wird von der Lsg. der gewöhnlichen Polypeptide in Na_2CO_3 in der Kälte bei kurzem Stehen nicht reduziert (Unterschied von bei der Synthese mitentstehenden ungesättigten Verbb.); bei längerer Einw. von $KMnO_4$ erfolgt nach Pollak (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 16; C. **1905**. I. 417) Oxydation. — In Bezug auf Hydrolyse verhalten sich die Polypeptide sehr ähnlich den Peptonen oder Proteïnen, sie zerfallen durch 5-stdg. Kochen mit konz. HCl völlig in die Aminosäuren; erwünscht ist die langsame Einw. der Alkalien wegen der Darst. der Polypeptide aus Formylverbb. u. Estern. Der Angriff des Pankreassaftes (Fischer, Abderhalden, Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 52; C. **1905**. II. 1372) ist von der Natur der Aminosäuren, von ihrer Anordnung, von der Länge der Kette u. besonders von der Konfiguration des Moleküls abhängig. In der Regel werden nur die Kombinationen gespalten, welche aus den in der Natur vorkommenden optisch-aktiven Aminosäuren gebildet sind; mit Hilfe des Pankreassaftes ist es also möglich, die Polypeptide in biologisch verschiedene Klassen zu scheiden.

III. Proteïne.

Beim analytischen Abbau der Proteïne hat die Hydrolyse allein umfassende und sichere Resultate ergeben, und die Erforschung der hydrolytischen Spaltprodd. weist der Synthese am raschesten den sicheren Weg. Am schnellsten führt Hydrolyse durch SS. zu den Endprodd., Alkalien wirken langsamer, mit *Fermenten* bleibt die Hydrolyse unvollkommen. Bei der Mehrzahl der Proteïne entsteht als Endprod. ein verwickeltes Gemisch von Aminosäuren, deren Trennung früher grofse Schwierigkeiten bot, die nun nach einem neuen Verf. des Redners, nach der Estermethode,

zum grofsen Teil überwunden sind. Das Verf. beruht auf der fraktionierten Dest. der Ester, wodurch allein schon eine ziemlich weitgehende Scheidung erreicht wird. Verseift man dann die Ester, so kann man die regenerierten Aminosäuren verhältnismäfsig leicht durch Kristallisation oder durch besondere oben erwähnte Fällungsmethoden isolieren. — Die Hydrolyse mittels H_2SO_4 wird man nur da anwenden, wo einzelne Prodd. (Tyrosin, Diaminotrioxydodekansäure) durch direkte Kristallisation aus wss. Lsg. isoliert werden sollen. Sonst ist die Anwendung von HCl bequemer, und Redner beleuchtet ausführlich den Gang einer Hydrolyse mit HCl, die Abscheidung von Huminsubstanzen, fettsäureähnlicher Massen, von Glutaminsäure als wl. Chlorhydrat, die Überführung der anderen Aminosäuren in die salzsauren Ester, die Abscheidung des Glykokollesterchlorhydrats, die Isolierung der aus den Chlorhydraten freigemachten Ester (Estermethode), die Verseifung der Ester zu Aminosäuren, worüber auf den Originalabdruck und die Detailabhandlungen verwiesen sei. Zur Fraktionierung scheint es am bequemsten, zuerst an der Strahlpumpe zu destillieren und dann mit dem Drucke vorteilhaft unter 1 mm herabzusetzen, was leicht mit Hilfe des mit C. Harries (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2158; C. **1902**. II. 256) beschriebenen App. möglich ist, bei welchem die Entfernung von Äther-, Alkohol- u. Wasserdampf u. von entwickelten Gasen leicht gelingt. Zur Trennung werden noch benutzt die Leichtlöslichkeit des Phenylalaninesters in Ä. und die Unlöslichkeit des Serinesters in PAe.

Isolierung, Erkennung u. quantitative Best. der einzelnen Monoaminosäuren nach der Hydrolyse. Nach der eben beschriebenen Trennung mittels der Ester ist die Isolierung der einzelnen Prodd. noch ziemlich mühevoll; Redner gibt nun spezielle Methoden (die von Fall zu Fall event. zu modifizieren sind) oder Hinweise für Glykokoll, Alanin, Prolin, α-Aminovaleriansäure, Leucin — das vom Redner u. seinen Mitarbeitern beschriebene Leucin kann vielfach ein Gemisch mit Isoleucin sein —, Phenylalanin (qualitativer Nachweis durch Umwandlung in Phenylacetaldehyd, Ztschr. f. physiol. Ch. **33**. 174; C. **1901**. II. 691), Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Oxyprolin, *Tyrosin* — die Darst. von reinem Tyrosin gelingt nicht sehr leicht, am reinsten aus Seide —, *Diaminotrioxydodekansäure* (wahrscheinlich identisch mit Skraups Kaseïnsäure), Cystin, Diaminosäuren u. Tryptophan. Redner schildert dann den Nutzen, den die Estermethode in Bezug auf die Neuentdeckung von Spaltprodd. (Prolin), hauptsächlich aber in Bezug auf die Abscheidung von bekannten Aminosäuren geleistet hat. Mit ihrer Hilfe sind Alanin und Serin als Bestandteile aller Proteïne erkannt worden, auch Phenylalanin übertrifft Glykokoll an Verbreitung. Redner knüpft daran Betrachtungen über den *Zusammenhang der natürlichen Aminosäuren untereinander oder mit den Kohlehydraten* (vgl. Fischer, Abderhalden, Ztschr. f. physiol. Ch. **36**. 276; C. **1902**. II. 1134). Das regelmäfsige V. von Leucin, Alanin und Serin erklärt sich vielleicht durch die nahen Beziehungen in der Zus. mit den Kohlehydraten, Leucin hat die gleiche C-Zahl wie die Glucose, Alanin und Serin die Hälfte, entsprechend der Milchsäure, bezw. der Glycerose; α-Aminovaleriansäure steht zu den Pentosen im gleichen Verhältnis wie Leucin zu den Hexosen; Phenylalanin und Tyrosin enthalten neben dem aromatischen Reste wieder 3 C-Atome; Cystin ist wie Serin ein Alaninderivat, Glutaminsäure und Asparaginsäure könnten durch Oxydation aus Aminovaleriansäure oder Leucin entstehen. Am entferntesten steht Glykokoll, welches auch in manchen wichtigen Proteïnen nicht oder nur in untergeordnetem Mafs vorhanden ist. Von den Oxyaminosäuren, welche die natürliche Brücke zwischen Kohlehydraten u. einfachen Aminosäuren bilden (wobei noch Zwischenprodd. wie das Glucosamin angenommen werden können), wird man aufser dem weitverbreiteten Serin etc. wohl noch andere Vertreter in den Eiweifskörpern auffinden. — Die Estermethode ist vom Redner und seinen Mitarbeitern, namentlich von E. Abderhalden, auf die

Spaltprodd. von Kaseïn, Seidenfibroin, Seidenleim, Eialbumin, Leim (Gelatine), Horn, Oxyhämoglobin, Edestin, Serumalbumin, Zeïn, Salmin, Thymushiston, Elastin, Gliadin, Serumglobulin, Ovomucoid, Eiweiſs aus Kiefersamen, Konglutin, Keratin aus Pferdehaaren und aus Gänsefedern und auf den Bence-Jonesschen Eiweiſskörper angewandt worden.

Bezüglich der Hydrolyse mittels Alkalien oder Fermenten ist hervorzuheben, daſs mit Pepsin-Salzsäure u. Pankreatin (Fischer, Abderhalden, Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 215; C. **1904**. I. 298) festgestellt wurde, daſs Prolin wahrscheinlich ein wirklicher Bestandteil des Proteïnmoleküls ist, u. daſs in Übereinstimmung mit Kühnes Ansichten die Fermentverdauung nicht zur völligen Auflösung der Proteïne in die Aminosäuren führt; nur ist der resistente Teil kein Pepton (Kühne), sondern ein abiuretes, Prolin u. Phenylalanin enthaltendes Prod. Ob die Hydrolyse durch SS., Alkalien oder Fermente bewirkt wird, hat auf das Endresultat keinen groſsen Einfluſs, immer entstehen als letzte Spaltungsprodd. die Aminosäuren in ihrer überwiegenden Mehrzahl. Nur Tryptophan wird durch SS. zum groſsen Teil zerstört, wahrscheinlich werden noch andere durch SS. und Alkalien leicht zerstörbare, gegen Fermentwirkung aber haltbare Spaltprodd. aufgefunden werden. Redner diskutiert die Frage, ob die bei der Hydrolyse auftretenden Aminosäuren wirkliche Bestandteile des Proteïnmoleküls oder durch Atomverschiebungen entstanden sind. Zweifellos sind Tyrosin, Leucin, Alanin, Tryptophan, die leicht bei der pankreatischen Spaltung des Eiweiſs entstehen, primäre Prodd., wohl auch Glykokoll und Phenylalanin, die nicht bei der Pankreasverdauung entstehen (daraus läſst sich schlieſsen, daſs manche natürliche Di- und Tripeptide dieser Aminosäuren gegen Pankreassaft widerstandsfähig sein werden); mehr strittig ist die Frage bei Prolin (und Oxyprolin), welches nach Sörensen (Trav. du Lab. Carlsberg **6**. 137; C. **1905**. II. 398) aus α-Amino-δ-oxyvaleriansäure sich bilden kann.

Peptone und Albumosen. Redner und Abderhalden (S. 1003) haben die Anwesenheit von Glycyl-d-alanin unter den Spaltprodd. des Seidenfibroins sehr wahrscheinlich dargetan und damit den Anfang zu einer rationellen Bearbeitung jener komplizierten, für den Chemiker kaum entwirrbaren Gemische gemacht.

Struktur und Systematik der Proteïne. In der groſsen Ähnlichkeit der künstlichen Polypeptide mit den Peptonen, besonders bezüglich des Verhaltens gegen Pankreassaft, ferner in der Gewinnung des Glycyl-d-alaninanhydrids aus Seide darf man eine neue starke Stütze für jene Ansicht erblicken, daſs in den Proteïnmolekülen die Aminosäuren amidartig verkettet sind (vgl. auch Hofmeister, Naturw. Rundsch. **17**. 529. 545; C. **1902**. II. 1263). Wahrscheinlich kommen aber auch noch Piperazinringe im Mol. vor, u. weiter sind die zahlreichen OH-Gruppen der Oxyaminosäuren keineswegs indifferent, sie könnten durch intramolekulare Anhydridbildung in Ester oder Äthergruppen übergehen, und diese Mannigfaltigkeit erhöht sich noch bei Annahme von Polyoxyaminosäuren im Eiweiſsmolekül; es widerspricht ja der Erfahrung, daſs natürliche organische und biologisch wichtige Stoffe sich auf wenige Typen beschränken. — Nach der Zahl der Aminosäuren und ihrem stetig wechselnden Mengenverhältnis besteht in der Zus. der Proteïne eine ungleich gröſsere Mannigfaltigkeit als bei Kohlehydraten und Fetten. Kommt dazu noch die Möglichkeit der verschiedenen Bindungsformen, so erhalten die Proteïne ein chemisches Gepräge, welches den mannigfaltigen Zwecken ebenbürtig ist, zu den sie von der Natur bei dem Aufbau und den Funktionen der Organe benutzt werden. In der Frage der Einteilung der Proteïne schlieſst sich Redner den Ansichten von A. Kossel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3214; C. **1901**. II. 1173) an; das Bild von der Verbreitung der Aminosäuren hat sich seitdem aber, nicht zum wenigsten durch die Estermethode, wesentlich geändert. Sieht man von den Protaminen ab, so übertreffen die Monoamino-

säuren in den Eiweifskörpern an Masse bei weitem die Diaminosäuren, und in einzelnen Gerüstsubstanzen, wie dem Seidenfibroin, bilden gerade die einfachsten unter ihnen, Glykokoll, Alanin, Serin u. Tyrosin, die Hauptbestandteile. KOSSELs Vorschlag, einen „Protaminkern" in allen Eiweifskörpern anzunehmen und ihn zum Ausgangspunkt für die chemische Systematik zu machen, dürfte doch zu weit gehen. Selbst wenn die geringen Mengen von Diaminosäuren im Seidefibroin oder in einzelnen pflanzlichen Eiweifsstoffen als Bestandteile des Moleküls u. nicht als Verunreinigungen gerechnet werden, können sie im Riesenkomplex doch ganz anders verteilt sein als in den Protaminen.

Zum Schlusse spricht Redner die Hoffnung aus, dafs es mit Hilfe der zuvor geschilderten Methoden gelingen wird, zahlreiche und recht komplizierte Kombinationen der natürlichen Aminosäuren aufzubauen, natürliche Verwandte aus den Peptonen abzuscheiden (wovon die Gewinnung von Glycin-d-alaninanhydrid aus Seide das erste Beispiel ist), und schliefslich die wichtigsten Bestandteile der natürlichen Peptone u. selbst der Albumosen zu isolieren u. künstlich zu reproduzieren. Ungleich schwieriger aber gestaltet sich das Problem der Rekonstruktion für die genuinen Eiweifskörper selbst. Für sie sind zahlreiche neue Methoden des Aufbaues, der Erkennung und Isolierung zu schaffen, Hunderte von Zwischenprodd. genau zu studieren; diese Methoden werden aber dann auch genügen, nicht nur alle Proteïne der Natur u. noch viel mehr, als sie hervorbrachte, zu erzeugen, sondern auch die zahlreichen u. merkwürdigen Umwandlungsprodd. von Proteïnen, die als Fermente, Toxine etc. eine grofse Rolle in der Biologie spielen, aufzuklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 530—610. 24/2. [6/1.*].) BLOCH.

Physiologische Chemie.

W. A. Osborne, *Intrazellulare kolloide Salze.* Wenn dissociierbare Salze, bestehend aus einer kolloiden S. und einer kristalloiden Base, gegen eine Lsg. eines dissociierbaren Salzes dialysiert werden, so wird die Base des letzteren die Base des ersteren ersetzen. Ein in den Zellen befindliches komplexes Salz enthält Basen, die aus der Lymphe, resp. dem umgebenden Medium stammen. Auf die genannte Umsetzung läfst sich die toxische Wrkg. von reiner Kochsalzlsg. zurückführen. Das Kochsalz ersetzt zum Teil die intrazellulären Basen. Wenn in dem erwähnten kolloidalen Salz die freien SS. eine geringe Löslichkeit besitzen und die Neigung haben, eine feine Präzipitation zu bilden, so werden sie ganz gefällt, wenn das Salz gegen Lsgg. dialysiert wird, die diffusible, schwache SS. enthalten. Denselben Effekt in geringerem Mafse erhält man, wenn gegen destilliertes W. dialysiert wird. — Wenn Eiweifslsgg. gegen verd. Lsgg. von Quecksilberchlorid dialysiert werden, so zeigen erstere die Neigung, Metall anzureichern, so dafs sie eine gröfsere Konzentration an Quecksilbersalz zeigen als die Dialysierflüssigkeit. (Journ. of Physiology **34**. 84—92. 13/3. Melbourne. Physiol. Lab. d. Univ.) ABDERHALDEN.

A. B. Stevens, *Japanlack (Ki-urushi).* Der Inhalt der Abhandlung ist in den Reff. über TSCHIRCH u. STEVENS, Pharm. Centr.-H. **46**. 501 und Arch. der Pharm. **243**. 504; C. **1905**. II. 408 und 1793 enthalten (vgl. auch das nachstehende Ref.). (Amer. Journ. Pharm. **78**. 53—64. Februar. Ann Arbor.) BLOCH.

A. Tschirch u. **A. B. Stevens**, *Über Japanlack.* Eine Wiedergabe desjenigen Teiles der Arbeit von TSCHIRCH u. STEVENS aus Arch. der Pharm. **243**. 504 und Pharm. Centr.-H. **46**. 501; C. **1905**. II. 408 u. 1793, welcher die Oxydase des Japanlackes im besonderen und die oxydierenden Fermente im allgemeinen behandelt.

Am Schlusse befindet sich eine vollständige Literaturzusammenstellung über dieses Gebiet. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **44**. 105—11. 24/2. 121—27. 3/3.) DÜSTERB.

L. Guignard, *Neue Beobachtungen über die Bildung und die quantitativen Schwankungen des Cyanwasserstoff liefernden Prinzipes des schwarzen Holunders.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 374.) Nachzutragen ist folgendes. Die aus den getrockneten Blättern abspaltbare HCN-Menge wechselt beträchtlich mit der Art des Trocknens. Der gröfste Verlust an Glucosid u. Emulsin (etwa 50%) trat ein, wenn die Blätter 3 Monate lang an der freien Luft getrocknet wurden, während die innerhalb zweier Tage im Vakuum getrockneten Blätter einen merklichen Verlust an Glucosid und Emulsin nicht erkennen liefsen. Auch die getrockneten Blätter enthielten mehr Emulsin, als zur Spaltung des vorhandenen Glucosids erforderlich war. (Bull. des Sciences Pharmacol. **13**. 65—74. Febr.) DÜSTERB.

L. Guignard, *Die Cyanwasserstoff liefernde Bohne, Phaseolus lunatus L.* (Vgl. DUNSTAN und HENRY, Proc. Royal Soc. London **73**. 285; C. **1903**. II. 1333 und KOHN-ABREST, s. folg. Ref.) Nach der Aufzählung einer Reihe von Vergiftungsfällen, hervorgerufen durch den Genufs von Bohnen des wildwachsenden Phaseolus lunatus, beschreibt Vf. zunächst den morphologischen u. histologischen Bau einiger Handelssorten dieser Bohnen. Ein charakterisches Merkmal dieser Bohnen ist die ungleiche Breite der beiden Samenhälften und das Fehlen der Oxalatkristalle in der zweiten Schicht der Samenschale. — Die Best. des HCN-Gehaltes der verschiedenen Varietäten von Phaseolus lunatus hatte folgendes Ergebnis. Es lieferten Javabohnen, 1904 aus Java erhalten: 0,102 g, desgleichen 1905 aus Java erhalten: 0,077 g, desgl. 2 Handelssorten: 0,066 u. 0,052 g, Birmabohnen: 0,015 g, desgl. ohne schwarze und weifse Bohnen: 0,011 g, desgl. nur weifse Bohnen: 0,006 g, Madagaskarbohnen, gefärbte: 0,027 g, desgleichen weifse: 0,008 g, marmorierte Kapbohnen: 0,008 g, Limastangenbohnen: 0,004 g, Limazwergbohnen: Spuren, Sievastangenbohnen (die letzten 4 Sorten in der Provence kultiviert): 0,004 g HCN pro 100 g.

Die schwarzen Bohnen galten bisher als die glocusidreichsten, die weifsen als die glucosidärmsten. Im Widerspruch hiermit lieferten 100 g der oben genannten Javabohnen von 0,052% HCN-Gehalt, 0,046, 0,058 u. 0,052 g HCN, als die schwarzen, die übrigen gefärbten und die weifsen Bohnen gesondert analysiert wurden. Gewifsheit in Bezug auf den HCN-Gehalt einer Varietät von Phaseolus lunatus bietet also nur die Analyse.

Als praktische Folge ergibt sich aus diesen Beobachtungen die Notwendigkeit, die verdächtigen Bohnen auf ihren event. HCN-Gehalt zu untersuchen. Hierfür schlägt Vf. die Anstellung der Isopurpursäurerk. von HLASIWETZ mittels Pikrinsäurepapier vor. Man tränkt Fliefspapier mit einer 1%ig. wss. Pikrinsäurelsg., trocknet es, imprägniert es darauf mit einer 10%ig. Sodalsg. u. trocknet es nochmals. Einige g der fraglichen Bohnen pulverisiert man, rührt sie in einem kleinen Kolben mit W. zu einem dünnen Brei an und hängt einen Streifen des erwähnten Reagenzpapieres in den Kolbenhals. Bei Ggw. von HCN färbt sich das Papier im Laufe von 12—24 Stdn. orangerot. 0,00005 g HCN geben sich nach 12, 0,00002 g nach 24 Stunden zu erkennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 545—53. [5/3.*].
DÜSTERBEHN.

Emile Kohn-Abrest, *Chemische Studie über die mit „Javaerbsen" bezeichneten Samen.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Das als Javaerbsen bezeichnete, den Bohnen von Phaseolus lunatus analoge Samengemisch enthielt neun verschieden gefärbte Varietäten: 1. schwarzviolette, 2. weinrote, 3. braunrote, 4. hellkastanienbraune, 5. hellbraune mit schwarzen Flecken, 6. ganz hellbraune mit schwarzen Flecken, 7. cremeweifse, 8. schwarze mit weifsen Streifen, 9. fremde Bohnen. Durch 4-stündige

Maceration von 50 g zerkleinerten Samen mit 500 ccm W. bei 37° u. Abdestillieren von 150 ccm wurde der gröfste Teil des HCN, durch weitere Dest. nach Zusatz von 50 ccm HCl der Rest in Freiheit gesetzt. Die HCN-Bestst. hatten folgendes Ergebnis:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Varietät in 1 kg Samen:	444	184	143	128	28	14	53	5 g
Gesamt-HCN	0,840	0,896	0,528	0,660	0,571	1,638	0,528	0,712

Die verschiedenen Handelssorten dieser Samen entwickeln ganz ungleiche Mengen von HCN; letztere S. ist in den Samen nicht oder doch nur in ganz geringer Menge in freier Form enthalten. Während ziemlich konz. HCl beträchtliche Mengen von HCN in Freiheit setzt, entwickeln stark verd. HCl, z. B. 0,13—0,8 %ig., nur minimale Mengen dieser Säure; schwache HCl scheint also der Hydrolyse des Glucosids entgegen zu wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 586—89. [5/3.*].)

Düsterbehn.

Achille Müntz und **Edmond Lainé**, ***Die Pektinstoffe in der Traube und ihre Rolle in Bezug auf die Qualität des Weines.*** Schleimige Substanzen vermögen bekanntlich, auch in ganz geringen Mengen Fll. beigemischt, diesen spezifischen Geschmack und auch charakteristische Eigenschaften, z. B. hinsichtlich der Viskosität, zu verleihen. Wie in den anderen Früchten, ist auch in der *Traube* hauptsächlich die Ggw. von *Pektinsubstanzen* anzunehmen. Ihre Abscheidung gründet sich einmal auf ihre Fähigkeit, durch etwa 70%ig. A. gefällt zu werden, u. auf ihre ausgesprochen kolloidale Natur, so dafs sie z. B. sich leicht von Salzsubstanzen u. anderen diffundierbaren Körpern durch Dialyse trennen lassen. Im Gegensatz zu den Eiweifssubstanzen koagulieren sie ferner nicht beim Erwärmen. Von anderen Schleimsubstanzen unterscheiden sie sich schliefslich durch ihr Verhalten gegen *Pektase* (vgl. Bertrand u. Mallèvre, Bull. Soc. Chim. Paris **13**. u. **14**. 77. 252), die sie in unl. gelatinöse Pektinsäure überführt. In der in den Grundprinzipien angedeuteten, in der Originalarbeit ausführlich beschriebenen Weise gelang den Vff. die Ermittlung der bisher noch wenig untersuchten Pektinstoffe in den Trauben u. im Wein. Mehrere weifse und rote Trauben in verschiedenen Reifezuständen enthielten pro kg 1,047—3,248 g Pektinstoffe. Die Trauben waren um so reicher an Pektin, je ärmer an Saft sie waren, weil die Pektinstoffe hauptsächlich in den Parenchymgeweben vorhanden sind. In den letzteren finden sich die Pektinstoffe im Zustand unl. Pektose, im Safte dagegen, in weit geringerer Menge, als l. Pektin. Mit der Reife nimmt die Menge des letzteren zu, gleichzeitig aber auch die Gesamtmenge der Pektinstoffe überhaupt, so dafs also auch eine Neubildung, nicht blofse Umwandlung der Pektose in Pektin stattfindet. Bei der Gärung nimmt die Menge der Pektinstoffe ab, u. zwar spielen dabei die verschiedenen Hefenorganismen, bezw. -diastasen eine Rolle, so dafs nicht nur von einer eigentlichen alkoh. Gärung die Rede sein kann. Auch bei Abwesenheit von Zucker verschwand z. B. etwas Pektin. Bei der Beurteilung von Wein kommt nur das im Saft vorhandene l. Pektin in Betracht. Der Wein enthält ausschliefslich Pektinstoffe, keine anderen Schleimsubstanzen, da im Filtrat der mit A. ausgefällten und mit Pektose gelatinierten Schleimsubstanzen keine derartigen Stoffe mehr nachweisbar waren. Gummiartige Bestandteile im Weine sind erst sekundäre Umwandlungsprodd. der Pektinstoffe. Weine, die aus reifen pektinreicheren Trauben gewonnen werden, besitzen einen kräftigeren Geschmack. In der Praxis verfährt man auch bereits bei der Herst. von an Schleim-, bezw. Gummisubstanzen reicheren und kräftigeren Weinen in der Weise, dafs man von stark reifen Trauben ausgeht oder aber einen Teil oder die ganze Weinlese erwärmt; im letzteren Falle wird die Pektose der Gewebe in Pektin übergeführt. Bei gewöhnlichen Weinen, bei denen es mehr auf den Alkoholgrad

und die Herbigkeit im Geschmack ankommt, wird man dagegen die Trauben nur bis zu einem bestimmten Grade reifen lassen, da sonst bei zunehmendem Pektingehalt die S. und die damit im Zusammenhange stehende Herbigkeit, ferner aber auch die Konservierungsfähigkeit der Weine leiden würden. (Mon. scient. [4] **20.** I. 221—27. März.) ROTH-Breslau.

C. Wehmer, *Zur Oxalsäurebildung durch Aspergillus niger. Kritische Bemerkungen zu einer Arbeit von G. Charpentier* (C. r. d. l'Acad. des sciences **141.** 367. 429; C. **1905.** II. 972). Vf. widerlegt die Schlüsse, die CHARPENTIER aus seinen Verss. gezogen hatte. So berichtigt Vf. den letzteren dahin, dafs DUCLAUX nicht bewiesen, sondern nur angegeben hat, dafs A. niger Oxalsäure erzeugt; erst spätere Forscher beweisen diese Angabe von DUCLAUX und suchen die Abhängigkeit dieser Säureentstehung von den Umständen zu erforschen. — CHARPENTIER betrachtet als anstofsgebend für die Säureentstehung eine Erschöpfung des Substrats an Nährstoffen. Vf. bezeichnet diese Folgerung als willkürlich. Die B. der Oxalsäure durch A. niger hängt lediglich von den besonderen Umständen ab. Vf. hat früher (Ber. Dtsch. bot. Ges. **9.** Heft 6 u. 7; C. **91.** II. 474. 476) nachgewiesen, dafs freie Oxalsäure nur bei Kohlehydratnahrung, Oxalate dagegen bei Darbietung von Pepton, Salzen, anderen organischen SS. u. a., und gar keine Oxalsäure bei Ernährung durch freie Weinsäure, Äpfelsäure entsteht, dafs man im übrigen die Ansammlung freier Oxalsäure durch Temperaturerhöhung auch in Zuckerlsgg. ganz verhindern, sowie andererseits durch Zusatz von $CaCO_3$ wieder hervorrufen kann. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15.** II. Abt. 688—90. 18/1.) PROSKAUER.

Jean Gautrelet, *Die Reaktion des Blutes eine Funktion der Ernährung (Gesetz der allgemeinen Physiologie).* Nach den Angaben des Vf. herrscht ein absoluter Parallelismus zwischen der scheinbaren Alkaleszenz des Blutes u. der Oxydationsenergie, gemessen an dem Hämoglobingehalt desselben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 659—62. [12/3.*].) RONA.

P. Morawitz, *Über einige postmortale Blutveränderungen.* Die mangelhafte oder fehlende Gerinnung des Leichenblutes beruht fast immer darauf, dafs dieses kein Fibrinogen mehr enthält. Das Verschwinden des Fibrinogens kommt durch Fibrinogenolyse oder Fibrinolyse, die langsamer oder schneller das Fibrinogen, bezw. das Fibrin in chemisch sich anders verhaltende Körper überführt, zustande. Zuweilen ist die Fibrinolyse so stark, dafs schon 10 Stdn. post mortem das gesamte Fibrin u. Fibrinogen verschwunden ist. Die übrigen Eiweifskörper des Blutplasmas werden durch das fibrinolytische Ferment scheinbar nicht angegriffen. Die Anwesenheit gerinnungshemmender Körper konnte im Leichenblut nicht erwiesen werden. — Der Gehalt des Leichenblutes an Fibrinferment u. an dessen Vorstufe, an Thrombogen, ist meist auffallend gering und jedenfalls stets kleiner als der des Normalserums. — Enthält das Leichenblut noch Fibrinogen, so gerinnt es langsam, und dies beruht auf einem Mangel an Thrombokinase. Die grofse Ähnlichkeit, die fibrinolytisches Leichenblut mit dem Blute bei der experimentellen Phosphorvergiftung zeigt, weist darauf hin, dafs in beiden Fällen gewisse hemmende Einww. fortfallen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8.** 1—14. März. Strafsburg. Med. Klinik.) RONA.

Otto Rosenheim, *Die Darstellung von Cholesterin aus dem Gehirn.* Vf. zerquetscht Gehirn von Schafen, mischt die M. mit Sand u. fügt etwa das dreifache Gewicht an „Pariser Pflaster“ hinzu. Nach einigen Stunden ist die M. hart und läfst sich pulvern. Durch Extraktion mit Aceton wird das Cholesterin gewonnen.

F. 145—147°, $[\alpha]_D$ = —36,6° in Chlf. (Journ. of Physiology **34**. 104—5. 13/3. London. Physiol. Lab. Kings College.) ABDERHALDEN.

M. Christine Tebb, *Cholesterin aus Gehirn.* Das Gehirn enthält freies Cholesterin. Cholesterinester konnten keine aufgefunden werden. (Journ. of Physiology **34**. 106—10. 13/3. London. Physiol. Lab. Kings College.) ABDERHALDEN.

A. Schittenhelm und **A. Katzenstein**, *Über die Beziehungen des Ammoniaks zum Gesamtstickstoff im Urin. Ein Beitrag zur Frage der Acidosis.* Vff. stellen fest, dafs zwischen der Stickstoff- und Ammoniakausscheidung im Harn ganz konstante Beziehungen bestehen. Diese werden nicht geändert, wenn Harnstoff, kohlensaures Ammonium, Aminosäuren oder auch Eiweifs verfüttert werden. Der absol. Ammoniakwert steigt proportional der gesamten Stickstoffausscheidung, so dafs das genannte Verhältnis eine konstante Gröfse bleibt. Wurden Natriumsalze der Aminosäuren verabreicht, so veränderte sich das Verhältnis von N : NH_3 in der Art, dafs der NH_3-Wert kleiner wurde. Harnsäure und Thymonukleïnsäure bedingen eine Steigerung der relativen NH_3-Ausscheidung. Vff. schliefsen aus ihren Verss., dafs nur eine dauernde Verfolgung der absol. Ammoniakmenge und des Ammoniakkoeffizienten einen sicheren Einblick in das Bestehen oder Nichtbestehen einer Acidosis geben kann. Ein Ansteigen der absol. Ammoniakmenge weist auf einen vermehrten Umsatz von stickstoffhaltigem Material hin. Will man einen Einblick in eine Säuerung erhalten, die nicht direkt vom stickstoffhaltigen Material abhängig ist, so mufs der Ammoniakkoeffizient zu ihrer Erkennung herangezogen werden. In diesem Falle findet man eine einseitige Steigerung des Ammoniaks. (Zeitschr. f. experim. Path. u. Ther. **2**. 542—59. 9/1. Göttingen. Mediz. Klinik.) ABDERH.

R. H. Aders Plimmer, *Die angebliche Anpassung des Pankreas an Laktose.* WEINLAND (Z. f. Biolog. **38**. 607; C. **99**. II. 1002) hat vor einiger Zeit mitgeteilt, dafs erwachsene Hunde, welche unter normalen Verhältnissen keine *Laktase* in ihrem Pankreassaft besitzen, solche produzieren, wenn die Versuchstiere längere Zeit mit Milch gefüttert werden. Vf. kann die Angabe nicht bestätigen und führt die Resultate WEINLANDs auf die Anwendung einer unzuverlässigen Methode der Zuckerbest. zurück. Es findet keine Anpassung des Pankreassaftes an die Anwesenheit von Laktose in der Nahrung statt. (Journ. of Physiology **34**. 93—103. 13/3. Univ.-College. Physiol. Lab.) ABDERHALDEN.

H. Reichel und **K. Spiro**, *Beeinflussung und Natur des Labungsvorgangs. 2. Mitteilung* (vgl. S. 573). Vff. versuchten auf zwei Wegen den Anteil der beiden Teilprozesse bei der Labung: Umwandlung des Kaseïns in Parakaseïn u. die Parakaseïnkalkbildung mit konsekutiver Ausfällung, genauer festzustellen. Zunächst durch Beobachtung der physikalischen Zustandsänderungen der Milch während der Labung, dann durch den Vers., durch äufsere Eingriffe die beiden Vorgänge voneinander zu trennen. — *Änderung des Gefrierpunktes* u. der *elektrischen Leitfähigkeit* bei dem Labungsvorgang tritt nicht ein. Es ist jedoch zu beachten, dafs nach Titrationsverss. im Filtrat der Ammoniumsulfatfällung bei der nativen Milch mehr neutralisierbare OH'-Ionen nachweisbar sind, als bei der gelabten. — Eine zeitliche Verfolgung der *Viskosität* während der Labungsdauer ergab, dafs zunächst die innere Reibung nicht zunimmt, ungefähr nach der Hälfte der gesamten Gerinnungszeit aber deutlich und immer rascher bis zur Fällungszeit ansteigt. Bei Ggw. von kalkbindenden Stoffen nahm hingegen die Viskosität nicht zu. — Die Analogie der äufseren Erscheinungen des Labprozesses mit einfachen Fällungsvorgängen wird weiterhin sowohl was die zeitliche Gesetzmäfsigkeit als auch die allmähliche Zu-

standsänderung anlangt, an Beobachtungen an der Ammoniumsulfatfällung von Kolloiden und an der Best. der Viskosität bei der Hitzekoagulation des Eiweißes gezeigt. — Die Verss., durch Zusammenbringen von Lab und Milch in der Kälte vielleicht zu einer Trennung der beiden Vorgänge zu gelangen, bewiesen zunächst, daß eine Unterscheidung zweier durch Kälte trennbarer Zeitanteile für Umwandlung und Koagulation nicht berechtigt ist, u. daß somit der ganze Prozeß seinem zeitlichen Verlaufe nach als einheitlich betrachtet werden muß, ferner, daß die Labung in der Kälte nur unvollständig, u. zwar bis zu einem von dem Labgehalt der Probe gänzlich unabhängigen Punkte abläuft und hier durch Erreichung eines Gleichgewichts praktisch zum Stillstand kommt. Dieser Stillstand des Vorgangs bietet wohl eine ausreichende Erklärung für das Ausbleiben der Fällung in der Kälte. — Zum Schluß hatten Vff. die Angaben E. FULDs, wonach der zeitliche Ablauf des Labungsvorganges mit gleichförmiger Geschwindigkeit vor sich geht, nachgeprüft und bestätigt. Aus dem Gesetz der gleichmäßigen Geschwindigkeit $a = kt$ (a = die jeweils geleistete Labungsarbeit) zusammen mit der bekannten Beziehung $t \cdot L$ = konst. ergibt sich (cf. Original) $\frac{a}{t \cdot L}$ = konst. Daraus geht hervor, daß das Prod. aus Fermentmenge und verstrichener Zeit in jedem Falle bei gleicher Arbeitsleistung (nicht bloß im Gerinnungszeitpunkt) konst. ist, ferner, daß sich in verschiedenen Proben nach gleichen Zeiten die vollzogene Leistung und die Fermentmenge einfach und gerade proportional verhalten: $\frac{a}{L}$ = konstant. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse, wie es im Original ausführlich erörtert wird, beim Pepsin. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 15—26. März. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) RONA.

J. Morgenrot, *Über die Wiedergewinnung von Toxin aus seiner Antitoxinverbindung.* Es gelingt, durch Behandlung mit HCl in wss. Lsg. bei mittleren Temperaturen das *Cobrahämolysin* in eine Modifikation (Salzbildung? tautomere Form?) überzuführen, welche die Fähigkeit, das spezifische, durch Injektion von genuinem Cobragift erzeugte Antitoxin zu binden, nicht mehr besitzt, dagegen noch mit Lecithin sich zu einem Lecithid vereinigt. Nach Abstumpfung der S. kann die Modifikation in die ursprüngliche Form zurückkehren. Die Modifikation des Giftmol. findet auch dann statt, wenn es mit dem Antitoxin verbunden ist. Infolgedessen tritt durch Zusatz von HCl eine Spaltung der im ursprünglichen Zustand irreversiblen Toxin-Antitoxin-Verb. ein. Bei gleichzeitiger Ggw. entsprechender Lecithinmengen wird das Toxin als Lecithid frei und verliert dadurch die Fähigkeit, mit dem Antitoxin zu reagieren; in derartigen Lsgg. befindet sich nach der Neutralisation der S. das Gift in wirksamer Form neben dem Antitoxin. Man kann auf diese Weise noch nach langer Zeit aus neutralen, resp. überneutralisierten Toxin-Antitoxin-Gemischen das Gift mit optimaler Ausbeute als Lecithid wieder restituieren.

Die quantitative Wiedergewinnung des genuinen Giftes gelingt dadurch, daß man die Hitzebeständigkeit (KYES u. SACHS) der Giftmodifikation benutzt u. durch Erhitzen des angesäuerten Toxin-Antitoxin-Gemisches das abgespaltene Antitoxin zerstört. Nach der Neutralisation durch Alkali ist in der Lsg. das gesamte Gift mit seinen spezifischen Eigenschaften nachzuweisen. (Berl. klin. Wchschr. **42**. Nr. 50. Berlin. Pathol. Inst. d. Univ. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Chalmers Watson, *Der Einfluß der Nahrung auf das Wachstum und die Ernährung.* — **Andreas Hunter**, *Nachtrag, enthaltend die Zusammensetzung einiger Nahrungsstoffe.* Ausgedehnte Fütterungsverss. führten zu folgenden Resultaten:

1. Fütterung mit *Reis*: Junge Ratten von $2^1/_2$—3 Monaten blieben im Wachstum zurück und waren nach 3 Monaten sehr herabgekommen. Ausgewachsene Ratten verlieren rasch an Gewicht und sterben etwa in 2 Monaten. Kastrierte, weibliche Ratten behielten ihr Gewicht bei. — 2. Fütterung mit *Hafermehlsuppe:* Junge, eben entwöhnte Ratten starben nach 8 Wochen. 2—3 Monate alte Ratten starben nach etwa 4 Monaten. Ausgewachsene Ratten und kastrierte, weibliche behielten ihr Körpergewicht bei. — 3. *Pferdefleisch*: Bei ganz jungen Tieren blieb das Wachstum zurück und führte zum Tode. 2—3 Monate alte Ratten verhielten sich verschieden. Ein Teil starb bald unter Vergiftungserscheinungen, andere vertrugen das Fleisch. Alte Ratten behalten ihr Gewicht bei. — 4. *Ochsenfleisch*: Ein Teil der ganz jungen Ratten starb, ein anderer Teil vertrug diese Diät ganz gut. Das Wachstum war gehemmt. Ratten von 2—3 Monaten nahmen an Gewicht zu. — Weitere Unterss. erstrecken sich auf den Einfluſs der Nahrung auf die Schwangerschaft. (Journ. of Physiology **34**. 111—32. 13/3. Edinburgh. Physiol. Lab. of the Univ.) ABDERHALDEN.

J. S. Edkins, *Der chemische Mechanismus der Magensekretion.* Extrakte aus der Mucosa der Pylorusgegend mit kochendem W. oder 4% HCl enthalten eine Substanz, welche bei ihrer Einführung in die Blutbahn eine Magensaftsekretion hervorruft. Extrakte mit kaltem W., mit Pepton, Glukose oder Glycerin enthalten gleichfalls diese Substanz in wechselnden Mengen. Extrakte der Fundusmucosa sind wirkungslos. In der Pylorusschleimhaut ist die genannte Substanz offenbar zum Teil in inaktiver Form vorhanden. Sie wird erst beim Kochen mit W. oder beim Behandeln mit Salzsäure aktiviert. Atropin verhindert die Wirkung der Substanz nicht. (Journ. of Physiology **34**. 133—44. 13/3. Physiol. Lab. of S. Bartholomews Hospital.) ABDERHALDEN.

Ugo Lombroso, *Über die Rolle des Pankreas bei der Verdauung und Resorption der Kohlehydrate.* Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daſs die Unterbindung und Durchschneidung der Pankreasausführungsgänge beim Hunde keine unzweideutige Zunahme der amylolytischen Wrkg. anderer in den Verdauungskanal sich ergieſsender Sekrete veranlaſst. Die n. oder nahezu n. Resorption der Kohlehydrate nach Wegfall des Pankreassekretes kann sonach in solchen Fällen nicht durch Zunahme der amylolytischen Wrkg. anderer Sekrete erklärt werden. Weiterhin kann die schwere Störung der Kohlehydratresorption bei Tieren mit unterbundenem Ductus infolge von Pankreasexstirpation nicht einer Verminderung der amylolytischen Wirksamkeit der Darmsekrete zugeschrieben werden. Man muſs deshalb nach der Ansicht des Vfs. dem Pankreas neben der sekretorischen eine weitere Funktion zuschreiben, die zum Zustandekommen der Resorption der Kohlehydrate nötig ist, u. die diese unabhängig von den im Verdauungskanal vor sich gehenden fermentativen Prozessen beeinfluſst. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 51—58. März. Turin. Inst. f. allgem. Pathologie.) RONA.

L. Mohr, *Über die Herkunft des Zuckers im Pankreasdiabetes von Hunden.* Vf. weist nach, daſs Zucker aus einer anderen Quelle als aus Kohlehydraten im tierischen Organismus entstehen kann. Er lieſs Hunde hungern und arbeiten und entfernte ihnen dann, nachdem aller Erfahrung nach der Glykogenvorrat auf ein Minimum gesunken war, das Pankreas. Es trat reichliche Zuckerausscheidung auf. Ob Eiweiſs oder Fett als Quelle anzunehmen ist, bleibt unentschieden. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2**. 463—66. 9/1. Berlin. II. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

L. Mohr, *Über die Zuckerbildung aus Eiweiſs.* Vf. exstirpierte drei Hunden

die Pankreasdrüse. Den einen liefs er hungern, der zweite war unterernährt, und der dritte arbeitete schwer. Sie erhielten alle drei reichlich Fett. Es liefs sich bei allen drei Tieren ein Absinken der Stickstoff- u. Zuckerausscheidung feststellen. Dasselbe Resultat, d. h. ein Absinken der Zuckerausscheidung, trat ein, wenn dem hungernden Hunde Benzoesäure eingegeben wurde. Vf. glaubt, dafs die Ursache dieser Erscheinung auf die Fixierung von Glykokoll durch die Benzoesäure zurückzuführen sei, das sonst zur Zuckerbildung Verwendung gefunden hätte. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2**. 467—80. 9/1. Berlin. II. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

L. Mohr, *Über die Beziehungen der Fette und Fettsäuren zur Zuckerbildung.* Vf. arbeitete mit pankreasdiabetischen Hunden. Es gelang nicht, die gestellte Frage zu entscheiden. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2**. 481—90. 9/1. Berlin. II. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

Kj. Otto af Klercker, *Zur Frage der Kreatin- und der Kreatininausscheidung beim Menschen. Vorläufige Mitteilung.* In Übereinstimmung mit FOLIN konnte Vf. bei Verss. an sich selbst die Unabhängigkeit der endogenen Kreatininausscheidung (Best. nach FOLIN) von der Eiweifszufuhr feststellen. Weitere Beobachtungen des Vfs. scheinen sehr für eine relative Unabhängigkeit von Kreatin und Kreatinin zu sprechen. Das von aufsen stammende „exogene" Kreatin sowohl als Kreatinin werden teilweise unverändert durch die Nieren wieder als solche ausgeschieden, teilweise aber im Organismus offenbar auf irgend eine Weise ausgenutzt. Die Annahme eines, sei es auch nur teilweisen Überganges von exogenem Kreatin in Kreatinin erhält in den Verss. des Vfs. keine Stütze. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 59—61. März. Lund. Mediz.-chem. Lab.) RONA.

A. Schittenhelm u. A. Katzenstein, *Verfütterung von i-Alanin am normalen Hunde.* Nach Eingabe von 20 g i-Alanin schied der 21,5 Pfund schwere Hund l-Alanin aus. Es wurden 4,7 g β-Naphtalinsulfoalanin erhalten. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2**. 560—61. 9/1. Göttingen. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

Heinrich von Hoesslin, *Über den Abbau des Cholins im Tierkörper.* Vf. hatte untersucht, ob die Einführung des *Cholins* zur Ausscheidung von Ameisensäure, Glyoxylsäure oder irgend welchen an Stickstoff methylierten Derivaten Anlafs gibt. Das Cholinhydrobromat wurde Kaninchen per os (0,5—1,0 g), später subkutan (0,8—0,9 g) beigebracht. Niemals konnte das Cholin als solches im Harn wiedergefunden werden. (Zum Nachweis diente seine Fällbarkeit mit Jodwismutkalium.) Nicht zu verkennen ist der Einflufs der Cholinzufuhr auf die Formiatausscheidung, wenn auch diese schon normalerweise eine ziemliche Inkonstanz zeigt. So wurden in zwei Verss. mit subkutaner Einspritzung 71,8, bezw. 70,8% des N-Methyls als Ameisensäure (Best. nach SCALA) wiedergefunden. Ob ein Teil vom methylierten Stickstoff in irgend einer Form in den Harn übergeht, mufs nach den Verss. im verneinenden Sinne beantwortet werden. Glyoxylsäure wurde nur einmal nach Cholinzufuhr sicher nachgewiesen (nach INADA), die Kreatininrkk. (nach der WEYLschen Farbenrk. oder als Kreatininchlorzink bestimmt) fielen bei jeder Versuchsreihe gleich stark aus. Der Abbau des Cholins im Tierkörper erfolgt also unter intermediärer B. von Ameisensäure, vielleicht auch von Glyoxylsäure. Möglicherweise bildet der Cholinzerfall eine Quelle der Oxalsäureausscheidung. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 27—37. März. Strafsburg. Physiolog.-chem. Inst. München. 2. mediz. Klinik.) RONA.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, *Über die physiologischen Wirkungen*

des Tetrachlorkohlenstoffs und des Petroleumbenzins. Das *Benzin* ist einerseits feuergefährlich u. explosiv u. übt andererseits narkotische Wirkungen aus. Aus Verss. von Prof. LEHMANN an Katzen folgt, daſs Tetrachlorkohlenstoff toxikologisch keine gröſsere Bedeutung hat als Benzin und $CHCl_3$, daſs sogar Benzin schon in etwas geringeren Dosen narkotisch wirkt. (Sep.-Abdr. v. d. Vff. 3 Seiten. März. Frankfurt a/M.) BLOCH.

Th. Bokorny, *Quantitative Wirkung der Gifte.* (PFLÜGERS Arch. **111**. 341—75. 13/3. München. — C. **1906**. I. 1178.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Guignard, *Ausscheidung von Emulsin durch die Hefen.* (Vgl. HENRY und AULD, Proc. Royal Soc. London **76**. 568; C. **1905**. II. 1812). Der frische Saft ganz reifer Beeren des schwarzen Holunders enthält, wie Vf. nachgewiesen hat, kein Emulsin und ist daher auf Amygdalin völlig wirkungslos. Verwendet man aber diesen Saft erst nach einigen Tagen, nachdem er bereits in Gärung übergegangen ist, so beobachtet man bereits nach 48 Stdn. eine HCN-Rk., die sich mit der Zeit bedeutend verstärkt. Die weitere Unters. ergab, daſs die aus dem gärenden Saft isolierte Hefe, anscheinend Saccharomyces Pastorianus Hansen, ebenso wie die Bäckerhefe im Stande ist, das Amygdalin zu spalten, daſs die Hefezellen also während der Gärung Emulsin oder ein analog wirkendes Enzym ausscheiden. (Bull. des Sciences Pharmacol. **13**. 75—77. Februar.) DÜSTERBEHN.

J. A. Cordier, *Biologische Beobachtungen über den natürlichen Schaum der Weiſsweine.* Die alkoh. Gärung der Traubenmoste der Champagne und der nördlichen Weinbaugebiete Frankreichs wird nach den Beobachtungen des Vfs. stets nur durch eine einzige Hefeart hervorgerufen, während bei der Gärung der Traubenmoste der südlichen Gebiete immer mehrere Hefearten beteiligt sind. Aus diesem Grunde bleibt in den Weinen der Champagne nach der ersten Gärung Lävulose zurück, welche sehr schwer weiter gärt, eine rasche Klärung der Weine verhindert und leicht ein Zähewerden des Weines hervorrufen kann. Um eine schnelle Vergärung der Lävulose zu ermöglichen, hat Vf. sich seit längerer Zeit damit beschäftigt, die typische Hefeart der Champagne an feste, künstliche Nährböden zu gewöhnen, in denen der sonst übliche Zucker ausschlieſslich durch chemisch reine Lävulose ersetzt ist. (Bull. des Sciences Pharmacol. **13**. 77—79. Februar. Mikrobiolog. Lab. der Marne.) DÜSTERBEHN.

Eduard Kohn, *Zur Biologie der Wasserbakterien.* Bei längerem Stehen von gröſseren Wasserproben ändert sich die Mikrobenflora sowohl quantitativ, als auch in der Zus. Die Zunahme der Keimzahl ist am stärksten in den Gefäſsen aus jenen Glassorten, welche am meisten in W. l. sind. Bei höherer Temperatur nimmt die Mikrobenzahl rascher zu als bei niederer Temperatur, erreicht aber keinen höheren Maximalpunkt und sinkt wieder rascher ab als bei niederer Temperatur. Die Zus. der Mikrobenflora ändert sich so, daſs zuerst die anspruchsvollsten Formen auftreten, die dann durch anspruchslosere verdrängt werden. Die zuerst auftretenden Arten zeigen bei Darreichung von Traubenzucker erst bei Konzentrationen, welche bereits schädliche osmotische Wrkgg. entfalten, eine Wachstumshemmung u. wachsen noch in $15^0/_0$ig. Traubenzuckerlsg. Die zum Wachstum nötige Minimalkonzentration liegt hier etwa bei 7,92 bis 0,00792 ($\mu\gamma = {}^1/_{1000}$ mg) in 4 ccm, oder $198 \cdot 10^{-10}$ bis $198 \cdot 10^{-13}$ $^0/_0$. Die zuletzt erscheinenden Arten vermögen noch mit Traubenzucker-

lsgg. von 0,0000792 bis 0,00000792 $\mu\gamma$ auf 4 ccm, oder $198 \cdot 10^{-14}$ bis $198 \cdot 10^{-15}$ °/₀ fortzukommen. Für diese genügsamen Formen erweist sich Traubenzucker andererseits schon bei einer Konzentration von 5°/₀ im allgemeinen als eine schlechtere Nährstoffquelle wie eine Reihe einfacherer C-Verbb., z. B. Harnstoff, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Kaliumacetat derselben Konzentration. Bei Urobacillus Pasteuri entfaltet schon eine 3°/₀ig. Traubenzuckerlsg. Giftwrkgg.

Die Wachstumsgrenzen für die den Na-Bedarf deckenden Substanzen liegen bei $(NH_4)_2SO_4$ zwischen 0,00264 u. 0,000000264 $\mu\gamma$ auf 4 ccm, oder $66 \cdot 10^{-13}$ bis $66 \cdot 10^{-17}$ °/₀, und für Ammoniumphosphat zwischen 0,00264 bis 0,00000000264 $\mu\gamma$ für 4 ccm, entsprechend $66 \cdot 10^{-18}$ bis $66 \cdot 10^{-19}$ °/₀, und für alle Formen niedriger als das betreffende Minimum für Traubenzucker. Die Best. des Phosphorminimums gelingt bei Anwendung der gebräuchlichen Methode nicht, wenn auch durchweg mit Schottgläsern gearbeitet wird, da das als Auflösungs-, bezw. Verdünnungsmittel verwendete dest. W. bereits jene minimalen Spuren von P_2O_5 aufnimmt, welche für das Fortkommen der untersuchten Formen ausreichen. Durch chemische Wachstumsreize, wie $ZnSO_4$, ist bei Mucor mucedo und Aspergillus niger ein Herabdrücken des Wachstumsminimums für Traubenzucker nicht möglich, wohl aber gelingt es, den Grenzwert für die Conidienbildung zu erniedrigen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. Abt. 690—708. 777—86. 18. u. 31/1. Prag. Bot. Lab. Deutsche Techn. Hochschule.) Proskauer.

R. Greig Smith, *Der Schleim von Dematium pullulans.* (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. Abt. 793—97. 31/1. Sydney. — C. **1904**. I. 1284; II. 1748.) Proskauer.

G. Baudran, *Analyse der Tuberkelbacillen.* Vf. hat die Analyse sowohl bei 120° getöteter, als lebender Tuberkelbacillen von Kartoffel- und Bouillonkulturen unternommen. Die ersteren wurden teils 8—10 Tage mit 1°/₀ HCl (500 g auf 20 bis 30 g Bacillenkörper) bei 50° behandelt, teils wurden sie successive mit A., Xylol, Bzl. etc. ausgezogen. Die lebenden Bacillen wurden wiederholt zur Gewinnung des *Cholesterins* mit Chlf. ausgezogen, dann mit einem Gemisch Ä. und Bzl. die Fette gel., durch Zusatz von Aceton das *Lecithin* gefällt. Die beim Verdampfen gewonnenen Fette werden verseift und in die Calciumsalze übergeführt. Durch absol. A. können nach Verdampfen desselben und Aufnehmen des Rückstandes in W. *Anaeroxydasen* nachgewiesen werden. Die Bacillenkörper werden dann zur Gewinnung des *Nukleïns* mit verd. HCl behandelt; in der Lsg. bleiben neben *Eiweißsubstanzen* auch ein *Alkaloid*, wovon 1 cg ein Meerschweinchen von mittlerem Gewicht in 40 Stunden tötete. Es bleibt *Zellulose* zurück. In ähnlicher Weise wurden die getöteten Bacillen untersucht. Zus. des Tuberkelbacillus in Prozenten: Fette 36—44 (Cholesterin 5—7, Stearin 15—18, Oleïn 10—12, Lecithin 6—7), Nukleïn 3—4, Zellulose 3,6—5,5, Eisen 0,006—0,008, Mangan: Spuren, Eiweißkörper 50—56. Die Menge des Fe ist in den menschlichen Tuberkelbacillen einige mg höher. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 657—59. [12/3.*].) Rona.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

N. Gerber und **A. Hirschi**, *Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Milch.* Als Strahlungsquelle wurde eine Quecksilberlampe, sogenannte Uviollampe von der Firma Schott & Gen. in Jena benutzt. Die Milch wurde in dünnster Schicht (ca. 1 mm) in einer niedrigen flachen Schale von 5 cm Durchmesser der Bestrahlung der Lampe ausgesetzt. Dabei befand sich die Schale unbedeckt in nächster Nähe (Abstand ca. 1 cm) unter der horizontal aufgestellten Lampe. Die höchste Be-

strahlungsdauer betrug $^1/_2$ Stunde, die höchste Temperatur, auf welcher mittels eines Wasserbades die Milch während der Bestrahlung gehalten wurde, war 40°. Die jeweilen bald nach dem Vers. vorgenommene bakteriologische Unters. der Milch ergab in allen Fällen keinen konstatierbaren Einfluſs der Bestrahlung, so daſs eine praktische Anwendung dieses Verf. zur Milchsterilisation nicht zu erhoffen ist. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 119—20. März. Zürich.) WOY.

R. Burri und **M. Düggeli**, *Bakteriologischer Befund bei einigen Milchproben von abnormaler Beschaffenheit.* Die Arbeit bildet einen Beitrag zum Kapitel der sogenannten *bakteriellen Milchfehler.* Es handelt sich um Fälle von abnormaler Beschaffenheit der Milch, die an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten beobachtet wurden. Beschrieben werden die bakteriologischen Befunde bei „nach Limburgerkäse stinkender Milch", bei Milch mit „Hundsgeruch", Milch mit „bitterem Geschmack" und Milch „mit ausgeprägtem Geschmack und Geruch nach Glarner Schabzieger". (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. Abt. 709—22. 18/1. Zürich. Landw.-bakter. Lab. d. eidgen. Polytechn.) PROSKAUER.

Orla Jensen, *Einige Bemerkungen über das Milchpulver.* Die Herst. von Milchpulver wird voraussichtlich von sehr groſser wirtschaftlicher Bedeutung werden. Die aus Milchpulver hergestellte Vollmilch hat der kondensierten Milch gegenüber den Mangel, daſs das Kaseïn seine saugfähige Feuchtigkeit verliert, weshalb die mit diesem Pulver bereitete Milch nicht die erforderliche Viskosität erhält, um die Fettsubstanz in Emulsion aufzunehmen. Diese Substanz steigt vielmehr alsbald an die Oberfläche oder bildet nach Abkühlung feste Klumpen. Zur Erhöhung der Emulsionsfähigkeit gibt HATMAKER 0,1—0,3% $NaHCO_3$, EKENBERG 2% Rohrzucker zu. Bei den Prodd. dieser beiden Verff. fand sich als einziger Unterschied, daſs in der Milch nach EKENBERG 55% des Albumins koaguliert waren, während in der Milch nach HATMAKER der Verlust sich auf 88% belief. Die Suberoxydase und die Eigenschaft der Milch, bei Labzusatz zu gerinnen, waren in beiden Proben nicht mehr vorhanden. Ein in der Schweiz hergestelltes Milchpulver hatte 2,70% W., 27,97% Fett, 37,21% Milchzucker, 25,60% N-Substanz, 6,26% Asche. In der Asche waren in Prozenten des Milchpulvers 1,512% K_2O, 0,812% Na_2O, 1,347% CaO, 0,176% MgO, 0,868% Cl, 1,602% P_2O_5. (Revue Générale du Lait **4**. 539 durch Milch-Ztg. **35**. 97—98. 3/3. Ref. KAUFMANN.) WOY.

Fritz Krull, *Ein neues Milchpräparat.* (Z. f. angew. Ch. **19**. 467—71. 16/3. [4/1.] Paris. — C. **1906**. I. 695.) BLOCH.

Hermann Stadlinger und **Julius Poda**, *Rotfleckige Butter.* Vff. hatten im August v. J. eine Butterprobe zur Prüfung, die nesterweise innen und auſsen mit erdbeerroten Flecken durchsetzt war. Der Durchmesser des lebhaft rotgefärbten zentralen Fleckenanteils war 5—8 mm, von da ab allmählicher Verlauf in das n. Gelb der von der Rotfärbung nicht ergriffenen Stellen der Butter. Besonders auffällig war die harte Beschaffenheit der Fleckenmitte, die durch Anhäufung feinster Kaseïnkörnchen bedingt war. Es wurde ein Spaltpilz, von den Vff. *Bacterium butyri rubri* genannt, isoliert, welcher der Prodigiosumgruppe angehört, aber bestimmt von Bacterium prodigiosum verschieden ist. Für den Spaltpilz ist Kaseïn ein passender Nährboden, er hat sehr wahrscheinlich vom infizierten, gröſseren Buttermilchtröpfchen aus in der Butter sein Wachstum genommen. Ursprünglich aber dürfte eine Wasserinfektion vorliegen. Die Kultur dieses Spaltpilzes wird eingehend besprochen, ferner ein Literaturnachweis ähnlicher Fälle rotgefärbter Butter gegeben. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 97—115. März. Erlangen. Kgl. Untersuchungsanstalt und hyg. Institut.) WOY.

C. H. Eckles u. **Otto Rahn**, *Die Reifung des Harzkäses.* II. (Vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **14**. II. Abt. 676; C. **1905**. II. 846.) Neuere Unterss. haben die frühere Ansicht der Vff. bestätigt, daſs bei der Reifung des Harzkäses eine Milchsäure oxydierende Kahmhefe eine wesentliche Rolle spielt. Harzkäsemasse, die mit Chlf. sterilisiert war, gab unter den angewandten Mikroben nur bei Beimpfung mit Kahmhefekultur das Aroma des Harzkäses, und zwar war nur eine einzige Kahmhefeart im Stande, die n. Reifung des Sauermilchkäses zu bewirken. — Es folgt eine Beschreibung der aus Harzkäse von ECKLES isolierten Organismen: Oidium lactis cerebriforme (?), Milchzuckerhefen, Kahmhefe, brauner, gelber Kokkus, Streptokokken, Bacillen, darunter Bakterium lactis acidi Leichmann, Bac. caseï ε v. Freudenreich, Bac. lactis albus Flügge. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. Abt. 786—90. 31/1. Göttingen. Milchw. Lab. d. landw. Inst.) PROSKAUER.

A. Beythien und **L. Waters**, *Über Eikonserven und Eisurrogate.* Der fortwährend steigende Verbrauch an Eiweiſs durch die photochemische Industrie bringt es mit sich, daſs immer gröſsere Mengen von Eigelb abfallen, die seit einiger Zeit als „getrocknetes Eigelb" von mehreren Fabriken haltbar gemacht in den Handel gebracht werden. Derartige Konserven sind schön gelbe, krümlich-trockene Massen von angenehmen Geruch und Geschmack. An einem Muster zeigte sich innerhalb 5 Jahren weder in der chemischen Zus., noch in den äuſseren Eigenschaften eine Änderung. Dieses Präparat enthielt 4,94% W. und in der Trockensubstanz 38,57% N-Substanz (= N × 6,67), 55,21% Ätherextrakt mit der Jodzahl 74,75, 3,30% Mineralstoffe, 2,70% Gesamt-P_2O_5, 1,69% Lecithin-P_2O_5. Konservierungsmittel und Teerfarbstoffe fehlten. Ein anderes Dresdener Präparat hatte 6,52% W. u. in der Trockensubstanz 36,02% N-Substanz, 56,80% Ätherextrakt mit der Jodzahl 74,45, 5,33% Mineralstoffe, 2,41% Gesamt-P_2O_5, 1,58% Lecithin-P_2O_5, 1,43% Borsäure. Im Gegensatz zu diesen reinen Präparaten enthielt ein Eipulver, das als garantiert rein angeboten war, 74,85% N-Substanz, 11,23% Ätherextrakt mit 70,45 Jodzahl, 4,68% Mineralstoffe, 1,27% Gesamt-P_2O_5, 0,307% Lecithin-P_2O_5, 0,102% Chlor. Es bestand hiernach zu höchstens $^1/_5$ aus Eigelb, der Rest ist anscheinend Kasein. VOGELEYs Ovon und Ovumin enthalten nur 3—4% Eigelb, sind sonst gelb gefärbtes Maismehl. „Lacto-Eipulver" ähnelt dem erst erwähnten Eipulver, es enthält etwa 6% Eigelb, der Hauptanteil ist wahrscheinlich Kaseïn. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11**. 272—74. 1/3. [Jan.] Dresden. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) WOY.

E. Manceau, *Über die chemischen Eigenschaften der Weine, welche von vom Meltau befallenen Weinstöcken stammen.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 998; C. **1904**. I. 307.) Die weitere Unters. der inzwischen 2 Jahre alt gewordenen Weine ergab als wichtiges Charakteristikum der aus den vom Meltau befallenen Trauben gewonnenen Weine einen auffallend geringen Gehalt an freier Weinsäure:

	g pro l 1903		g pro l 1905	
	$C_4H_5O_6K$	$C_4H_6O_6$	$C_4H_5O_6K$	$C_4H_6O_6$
Vom Meltau befallener Teil . . .	4,67	0,27	4,20	0,18
3-mal geschwefelter Teil	4,30	1,32	2,41	1,08
14-mal geschwefelter Teil	4,41	0,92	3,13	0,78

Ferner ist der Wein aus den vom Meltau befallenen Trauben sehr reich an Mineralstoffen, besonders an K_2O und P_2O_5. — Die letztgenannten Weine besitzen einfach eine anormale chemische Zus., welche ihnen einen besonderen Geschmack verleiht und sie gegen Oxydation und Krankheitskeime weniger widerstandsfähig

macht. Eine besondere mikrobische Veränderung zeigen sie dagegen nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 589—90. [5/3.*].) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Theodor Brugsch, *Zur Stoffwechselpathologie der Gicht.* Während des Gichtanfalls steigt die Ausscheidung der endogenen Purinkörper an und erreicht in den ersten 3 Tagen nach diesem ihren Höhepunkt, um dann wieder langsam abzufallen. In der anfallsfreien Zeit, u. ganz besonders vor dem Anfall erreicht der endogene Purinwert ein Minimum. Der Eiweifsstoffwechsel ist im Anfall gesteigert. Nach dem Anfall wird Stickstoff zurückbehalten. Ähnlich verhält sich auch der Wasserstoffwechsel. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 2. 619—41. 9/1. Altona. Städt. Krankenhaus.) ABDERHALDEN.

Julius Baer, *Untersuchungen über Acidosis II. — Über das Verhalten verschiedener Säugetierklassen bei Kohlehydratentziehung.* Mit Ausnahme des Kaninchens zeigten alle untersuchten Säugetiere (Mensch, Affe, Hund, Ziege, Schwein) eine vermehrte Ammoniakausscheidung bei stärkerer Säureausfuhr im Urin oder bei „saurer" Nahrung. Alle untersuchten Säugetiere reagierten bei Kohlehydratentziehung mit einer Acidosis. Während beim Menschen und Affen schon das Fehlen der Kohlehydrate allein genügte, trat sie beim Schweine erst bei vollständiger Nahrungsentziehung, und bei dieser nicht einmal regelmäfsig auf. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 153—67. 8/2. Strafsburg. Medizin. Klinik.) ABDERHALDEN.

Frank P. Underhill und **Oliver E. Closson**, *Der Mechanismus der durch Salze erzeugten Glucosurie.* Durch Einbringung von Kochsalzlsg. in die Blutbahn läfst sich Glucosurie erzeugen. Man nimmt an, dafs das Kochsalz auf das CLAUDE BERNARDsche Zuckercentrum einwirkt. Vff. weisen nach, dafs diese Auffassung nur bedingt richtig ist. Sie fanden, dafs je nach dem Ort der Einführung der Salzlsg. Unterschiede bestehen. Wird Kochsalzlsg. in die Venenbahn bei Kaninchen eingebracht, so erscheinen Polyurie u. Glucosurie, dagegen läfst sich keine Hyperglucämie nachweisen. Das Auftreten von Zucker im Urin erklärt sich aus der Durchlässigkeit der Nieren für Zucker. Zu gleicher Zeit tritt Hypoglucämie auf. Wird die Kochsalzlsg. in die Gehirnarterien eingeführt, dann tritt wohl Glucosurie, jedoch keine Polyurie ein. Erstere ist mit Hyperglucämie verbunden. Vff. führen diese Art der Glucosurie auf Störungen im Respirationsprozefs (Dyspnoe) zurück. — Injektion von Magnesiumsulfat bewirkt Hyperglucämie u. Glucosurie ohne Polyurie. (Amer. Journ. of Physiology 15. 321—32. 1/3. SHEFFIELD Lab. of physiol. chem. Yale Univ.) ABDERHALDEN.

Albert Seelig, *Über den Einflufs der Nahrung auf die Äthergluccosurie.* Hunde, die genügend lange Zeit mit Kohlehydraten gefüttert sind, scheiden, falls die Äthernarkose 22—24 Stunden nach der letzten Nahrungsaufnahme erfolgt, keinen Zucker aus. Wenn die letzte Nahrungsaufnahme bei gleich behandelten und vorbereiteten Hunden 8—10 Stunden vor Beendigung der Narkose erfolgt, dann tritt sicher Zucker im Urin auf. Der Glykogengehalt der Leber von Kohlehydrathunden, die nach Äthernarkose glucosurisch werden, ist nicht geringer als derjenige von gleichbehandelten, nicht ätherisierten Kohlehydrattieren, dagegen zeigen ätherisierte Fleischhunde geringere Glykogenwerte in der Leber als nicht ätherisierte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 206—16. 8/2. Königsberg. Univ.-Lab. für medizin. Chemie u. experm. Pathol.) ABDERHALDEN.

Agrikulturchemie.

J. König, A. Spieckermann und **H. Kuttenkeuler**, *Beiträge zur Zersetzung der Futter- und Nahrungsmittel durch Kleinwesen. VI. Über die Zersetzung von pflanzlichen Futtermitteln bei Luftabschluſs.* (Vgl. Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **6.** 193; C. **1903.** I. 1040.) Die Fortführung der Arbeiten erstreckt sich auf die durch Bakterien bewirkten Zerss. Benutzt wurde eine Reihe der bei der Ölfabrikation verbleibenden Rückstände: Baumwollsaat-, Erdnuſs-, Sesam-, Lein-, Raps-, Rübsen-, Palmkern-, Palmnuſs- und Kokosnuſsmehl, ferner das bei der Herst. der Reisstärke bezw. Kochreises abfallende Reismehl. Die verschiedenen Mehle wurden mit soviel W. durchfeuchtet, daſs eine Vermehrung der Bakterien eintrat. Die faulenden Mehle wurden jeweilig auf die in ihnen enthaltenen Bakterien und ihre chemischen Veränderungen untersucht.

Die wesentlichen Ergebnisse der bakteriologischen Unterss. sind folgende: In den Futtermitteln sind die zu ihrer Zers. befähigten Bakterien stets enthalten. Diese vermehren sich bei einem Feuchtigkeitsgehalt der Futtermittel von etwas über 30%. In sämtlichen Futtermitteln kommen sowohl bei Luftzutritt wie bei Luftabschluſs zunächst Kokken- und Stäbchenbakterien zur Entw., die die Kohlenhydrate zu SS. und Gasen vergären. Bei Luftabschluſs bleiben sie die einzige Flora. Bei Luftzutritt dagegen entwickeln sich an der Oberfläche Eumyceten, die die organischen SS. zerstören. Darauf vermehren sich die Proteïn zersetzenden aeroben Vetreter der Kartoffelbacillengruppe, unter deren Einfluſs die Rk. der faulenden M. allmählich nach innen zu alkal. wird. Sobald dies geschehen ist, entwickeln sich die obligaten Anaerobier. Die Anaerobier sind teils Buttersäuregärer ohne Einfluſs auf die Proteïne, teils Proteïnzersetzer. Der häufig anaerobe Proteïnzersetzer scheint Bacillus putrificus zu sein.

Die chemischen Unterss. der zersetzten Futtermittel lieferten folgendes Ergebnis: Die freiwillige Zers. der untersuchten Kraftfuttermittel verläuft qualitativ bei Abschluſs und Zutritt des Sauerstoffs in derselben Richtung, unterscheidet sich quantitativ aber erheblich. Der Verlust an Trockenmasse ist bei Luftabschluſs sehr gering, bei Luftzutritt bei gleicher Dauer sehr erheblich. Den Hauptanteil an dem Verlust tragen in beiden Fällen die N-freien Extraktstoffe. Die Pentosane werden besonders bei Luftzutritt ebenfalls stark vermindert, weniger bei Luftabschluſs. Die Rohfaser bleibt im wesentlichen unverändert, ebenso meist der Ätherextrakt. Der Gesamt-N erleidet merkliche Einbuſse nur bei Luftzutritt. Das Reinproteïn wird bei Luftabschluſs nur in geringem Umfange, bei Luftzutritt zum gröſsten Teil zu einfacheren N-Verbb. bis zu Ammoniak abgebaut. Die Rk. der zersetzten Futtermittel ist bei Luftabschluſs stets stark sauer, ebenso der Geruch; bei Luftzutritt ist die Rk. stark alkal., der Geruch widerlich faul. Farbe und Struktur bleiben bei Luftabschluſs unverändert, gehen dagegen bei Luftzutritt völlig verloren. Mit den gefaulten Futtermitteln wurden Fütterungsverss. an Ziegen und Hammeln ausgeführt. Die Verss. erstreckten sich über mehrere Wochen, da die Giftwrkg. möglicherweise erst bei längerer Fütterung durch Akkumulation zu Stande kommen konnte. Bisher wurden auch bei längerer Verfütterung gefaulten Baumwollsaatmehls oder Kokosnuſsmehls im allgemeinen Gesundheitsschädigungen bei Ziegen und Hammeln nicht beobachtet.

Schlieſslich wurden Verss. über die Zers. von Proteïnstoffen durch den aus gefaultem Baumwollsaatmehl gezüchteten Bacillus putrificus angestellt. Als N-Substanz diente Blutfibrin und Eieralbumin. Als Fäulniserzeugnisse des Blutfibrins wurden nachgewiesen: neben H_2S Spuren von Methylmerkaptan; an Fettsäuren:

Butter-, Valerian-, Capron- und Caprylsäure; ferner p-Oxyphenylpropionsäure. In gefaultem Eieralbumin wurden gefunden: Essigsäure, Capron- und Caprylsäure, Laurinsäure (?), ferner Phenylpropionsäure, Skatolessigsäure bezw. Indolpropionsäure und p-Oxyphenylpropionsäure; zweifelhaft blieb die Anwesenheit von Phenylessigsäure, dagegen fehlten die einfacheren Fäulniserzeugnisse. Ein Vers., die Muttersubstanz der Indolpropionsäure, das Tryptophan, nach dem von HOPKINS u. COLE angegebenen Verf. darzustellen, hatte keinen Erfolg. Nach dem Verf. von BRIEGER ließen sich Ptomaine nicht mit Sicherheit nachweisen. Die Ergebnisse dieser Unterss. stimmen einerseits mit den von NENCKI und BIENSTOCK erhaltenen gut überein, wonach allmählich die obligaten Anaerobier die Proteïnstoffe nur bis zu gewissen hochmolekularen Verbb. abbauen, andererseits ergänzen sie die chemischen Unterss. von WALLACH über Bacillus putrificus. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **11**. 177—205. 15/2. Münster i. W.) WOY.

Analytische Chemie.

Arthur Wilhelmi, *Neuer Schwefel- und Kohlenstoffbestimmungsapparat mit ein- und zweifacher Vorlage.* Der gesetzlich geschützte App., dessen Konstruktion aus Fig. 39 u. 40 ersichtlich ist, zeichnet sich vor den bisherigen Konstruktionen da-

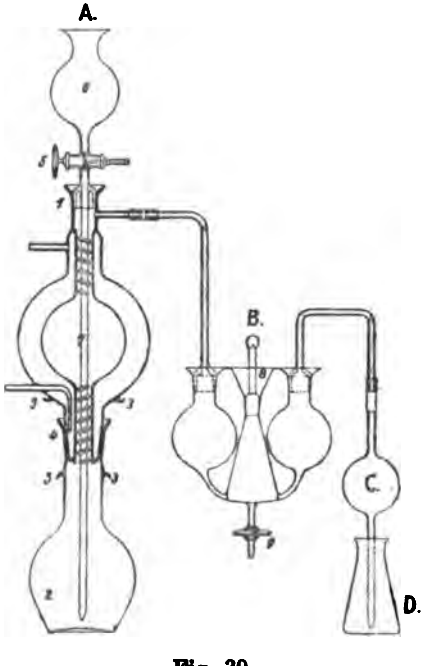


Fig. 39.

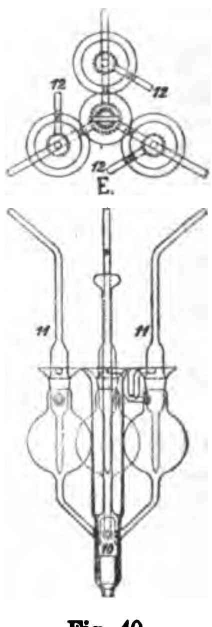


Fig. 40.

durch aus, daß nicht nach jeder Analyse der Zusammenhang aller Teile zu lösen ist. Das aus der zu untersuchenden Substanz entbundene Gas tritt durch ein im Kühlerhals eingeschm. Spiralstück in den Kugelkühler, ebenso oben durch ein gleiches Spiralstück aus, wodurch eine gute Kondensation selbst stärkerer HCl be-

wirkt wird. Der Dreiweghahn *5* dient in der einen Stellung zum Einfüllen der S., in der anderen dazu, das entstandene Gas mittels Luft etc. in die Vorlage zu bringen. Vorlage *B* bleibt stationär befestigt. Die dreifache Vorlage *E* kann gleichzeitig an 3 Apparate *A* angeschlossen werden. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 155—56. 15/12. 1905. Lasihütte.) Bloch.

C. Hahn, *Neue Orsatapparate für die technische Gasanalyse.* Vf. beschreibt zwei einfache, besonders zur Rauchgasanalyse geeignete Apparate, die vor den gebräuchlichen drei Vorzüge haben, 1. den der schnelleren Absorption durch innigere Mischung von Gas und Lsg. — nach der einen Vorrichtung (vgl. Hankus, Österr. Chem. Ztg. **47**. 81; C. **99**. I. 803) wird das Gas durch ein nach unten spitz zulaufendes Glasrohr geführt, prallt auf ein Trichterchen und wird dadurch in der Pipette verteilt; nach der zweiten, besseren, tritt das Gas, nachdem es ein Rohr durchströmt hat, unten durch eine Injektorspitze in ein nach oben gerichtetes Schlangenrohr, in dem sich Gas und Absorptionsfl. innig berühren; durch einen Ansatz unten am Rohr kann gleichzeitig frischere Lsg. immer nach oben gehebert werden. Zweimaliges Durchleiten des Gases durch die Fl. bewirkt meistens Absorption. — 2. Bei Apparaten, die das Meßgefäß bei *m* haben, ist nach Absorption von CO_2, KW-stoffen, O u. CO zwischen *f* u. *g* brennbares Gas, das bei der Verbrennung in *e*, Figur 41, mitberechnet wird, und bei H-reichen Gasen z. B. 6% H zu viel ergeben würde; durch die Benutzung von m_1 als Meßgefäß und durch den Hahn *h* wird dieser Fehler ausgemerzt. — 3. Die Bauart ist bequem, alle Teile sind leicht auseinandernehmbar; Meßgefäß und Verbrennungsgefäß sind mit einem Kühlmantel zur Aufnahme von Wasser versehen, nach hinten sind die Absorptionsgefäße gegen die Luft durch Gummistopfen verschlossen, die untereinander mit einem Gummischlauche kommunizierend verbunden sind. Das Ende des Schlauches bildet ein Gummibeutel zum Ausgleich der Drucke. Die Bohrungen sind auf das technisch erreichbare Mindestmaß verengert, zum Transport ist ein Schutzkasten vorhanden.

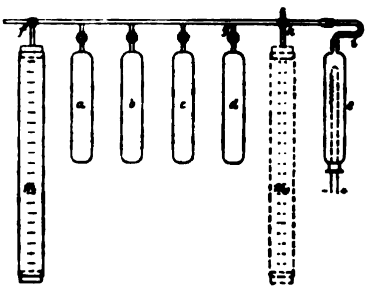


Fig. 41.

Einfacher wird der App. noch, wenn das Gas einzelne der gewöhnlichen Bestandteile nicht enthält. Ein Nachteil ist die Notwendigkeit des elektr. Stromes. Um diesen zu entbehren, wurde am gleichen App. eine Einrichtung konstruiert, die gestattet, H + CH_4 zusammen mit Hilfe einer auf helle Rotglut erhitzten Platinkapillare zu verbrennen; weiter beschreibt Vf. einen App., bei welchem H + CH_4 durch eine Drehschmidtsche Kapillare verbrannt werden. — Sämtliche Apparate — die Abbildungen sind im Original angegeben — sind von C. Heinz in Aachen zu beziehen. (Ztschr. d. Vereins deutscher Ingenieure **1906**. 4 SS. Sep. vom Vf. Aachen. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.) Bloch.

Fritz Krüger, *Extraktionsapparate.* Vf. beschreibt eine Anzahl derartiger Apparate, ausgehend vom einfachen Scheidetrichter bis zu einer sehr komplizierten Einrichtung, wegen welcher auf das Original verwiesen sei. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 281—83. 1/3.) Bloch.

Rud. Ditmar, *Über die Verwendbarkeit von Gummistöpseln zur Verbrennungs-*

analyse. DENNSTEDT hat angegeben, daſs für die Verbrennungsanalyse zu verwendende Kautschukstopfen für den ersten Gebrauch 1—2 Stdn. lang bei 100° getrocknet und dann nach jeder Verbrennung im Exsikkator über $CaCl_2$ aufbewahrt werden sollen. Vom Vf. ausgeführte Verss. haben ergeben, daſs diese Vorsichtsmaſsregeln nicht genügen, da die Kautschukstopfen bei den während der Verbrennung gegebenen Bedingungen nicht nur W. abgeben. sondern auch in Betracht kommende Mengen CO_2 absorbieren und durch Einw. von O_2 wahrscheinlich auf die B. von SO_2 zurückzuführende Veränderungen erleiden. Vf. schlieſst aus seiner Unters., daſs Kautschukstopfen in der bisher üblichen Ausführung für Verbrennungsanalysen unbedingt zu verwerfen seien, u. empfiehlt, Stopfen aus reinem Parakautschuk zu verwenden, die vor der Vulkanisation mit Essigester extrahiert, dann bei 100° getrocknet, mit einem Minimum von Schwefelmilch vulkanisiert und nach der Vulkanisation zur Entfernung des ungebundenen S mit Aceton extrahiert worden sind. Vor der ersten Verbrennung sind die Stopfen bei 100° mit CO_2 zu sättigen und durch Aufbewahren im Exsikkator vor Wasserabsorption zu schützen. (Gummi-Ztg. **20**. 465. 16/2. Graz. Kautschuk-Lab. des Vfs.) ALEXANDER.

H. Fresenius, *Über Schiedsanalysen.* Vf. bespricht die Gestaltung von Schiedsanalysen, je nach der Art der Probeziehung und der angewandten Untersuchungsmethoden. Die Chemiker haben ein lebhaftes Interesse daran, die Ursache der Analysendifferenzen aufzuklären. Es empfiehlt sich daher, daſs die beteiligten Chemiker unter Zustimmung der Auftraggeber Teilproben ihrer Restmuster austauschen und nachuntersuchen. Schlieſsen die Interessen des Handels diesen Weg aus, dann werden die Chemiker durch vergleichende Unters. von sicher identischen Proben eines analogen Materials die Gründe für die Analysendifferenzen erforschen müssen. Vf. geht dann auf 2 Fälle von Differenzen in der Best. der citronensäurelöslichen P_2O_5 von Thomasphosphatmehl ein, die sich dadurch aufklärten, daſs an der einen Stelle SiO_2 abgeschieden wurde, auch wenn die KELLNERsche Vorprobe nicht positiv ausfiel, während an der anderen Stelle die Abscheidung der SiO_2 nicht für nötig erachtet worden war, da die Vorprobe negativ ausgefallen war. Vf. spricht sich für Abscheidung der SiO_2 in allen Fällen aus. (Z. f. anal. Ch. **45**. 103—12. März. 1906. [28/7.* 1905.] Wiesbaden. Vortrag in der Sektion II des Kongresses für Chemie und Pharmazie zu Lüttich.) WOY.

John M. Wilson, *Untersuchung von Kupferlegierungen.* Kupferlegierungen zeigen vielfach besondere Neigung, sich bei ihrer Herst. zu entmischen, weshalb die Probenahme mit besonderer Sorgfalt alle Teile der Untersuchungsgegenstände berücksichtigen sollte. Die Ausscheidung von Cu als Metall und Pb als Superoxyd in salpetersaurer Lsg., die 5 Vol.-% kons. S. enthält, befördert die Analyse sehr. Die Trennung von Sn u. Sb erfolgt durch H_2S nach der Oxalatmethode. Fe wird durch NH_3 gefällt und nach Lsg. in H_2SO_4 u. Reduktion mit $KMnO_4$ titriert. Geringe Mengen Mn werden als Mn_3O_4, gröſsere als $Mn_2P_2O_7$ bestimmt, Zink ebenso als ZnO, bezw. $Zn_2P_2O_7$. Nickel wird in geringeren Mengen als NiO, in gröſseren titrimetrisch mit KCN-Lsg. bestimmt. Die Trennung des As wird am besten nach der Destillationsmethode ausgeführt. Zur Lsg. von Weiſsmetall dient ein Säuregemisch von 800 ccm kons. HCl + 200 ccm kons. HNO_3 + 1000 ccm W. + 4 g KCl.

Vf. spricht die Analyse von Manganbronze, Phosphorbronze, Babbittsmetall u. Weiſsmetall eingehend durch, ohne analytisch Neues zu bringen. (Chem. News **93**. 84—85. 23/2. und 98—100. 2/3.) WOY.

R. Bensemann, *Analyse des Salpeters.* In Vfs. Methode (S. 283) zeigen sich

bei der Behandlung von Kalisalpeter oder kalireichem Natronsalpeter mit Oxalsäure gewisse Schwierigkeiten, die dadurch veranlaſst werden, daſs einerseits saure und übersaure Kaliumoxalate entstehen, die auf Chlorid, Chlorat und Nitrat nicht mehr zers. einwirken, sich ferner ein Nebenprod. bildet, das Vf. für Ka-Cyanurat hält, und das zu groſsen Fehlern Veranlassung geben kann. Es bildet bei der Perchloratbest. ein swl. Ag-Salz und ist sehr feuerbeständig, so daſs es erst bei 40 bis 60 Minuten langem Glühen über dem 6-fachen Bunsenbrenner sicher zers. wird. Dieses Nebenprod. bildet sich auch bei Natronnitrat, wird aber hier leichter zu Carbonat zers. Denselben Endzweck, welcher durch die Überführung von Chlorid, Chlorat, Perchlorat und Nitrat im Carbonat erreicht wird, erzielt man auch durch die in vieler Hinsicht einfachere Überführung von Chlorat, Perchlorat und Nitrat in Chlorid. Mit Durcharbeitung dieser Methode ist Vf. noch beschäftigt. (Z. f. angew. Ch. **19**. 471—73. 16/3. 1906. [28/12. 1905.] Berlin.) Woy.

D. L. Randall, *Das Verhalten von Ferrichlorid im Zinkreduktor.* (Z. f. anorg. Ch. **48**. 389—92. — C. **1906**. I. 874.) Meusser.

H. Baubigny, *Über die Bestimmung des Kadmiums.* Im Verlaufe seiner Verss. zur Verbesserung der umständlichen Methode von Follenius (Z. f. anal. Ch. **13**. 411) hat Vf. folgendes beobachtet. Das Kadmiumsulfid ist selbst im Vakuum bei 444°, nachdem es beigemengten freien S und H_2S abgegeben hat, völlig gewichtsbeständig. Das kristallinische Sulfid, wie es aus einer 70—90° h. Lsg. in Ggw. überschüssiger Mineralsäure durch H_2S gefällt wird, ist bei 450—480° noch völlig beständig gegen die oxydierende Wrkg. des Luftsauerstoffs. Das kristallinische Sulfid wird entgegen der bisherigen Annahme in der Hitze durch organische Substanz nicht reduziert; es kann daher das Filter, in dem sich der Sulfidnd. befindet, bei 500° verascht werden, ohne daſs ein Verlust von Cd eintritt. Bedingung ist, daſs das Sulfid keine flüchtige Verb., z. B. $CdCl_2$, oder eine unterhalb 550° durch Hitze zersetzliche Verb., z. B. ein Cd-Salz einer organischen S., enthält. Da ferner das Sulfat und das Sulfid unterhalb 500° nicht aufeinander reagieren, so kann man das Cd rasch und scharf bestimmen, wenn man vom Sulfat ausgeht, nach der Einäscherung des Filters das Sulfid in üblicher Weise in Sulfat verwandelt und dieses zur Wägung bringt. Die Sulfidfällung wird zweckmäſsig in 200 ccm Fl. in Ggw. von 4 ccm H_2SO_4, D. 1,84, vorgenommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 577—80. [5/3.*].) Düsterbehn.

Watson Smith jun., *Quantitative Bestimmung der Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen etc. Modifikation der Methode Strache.* Unter völliger Wahrung des Prinzips der Stracheschen Methode (Monatshefte f. Chemie **14**. 270; C. **93**. II. 168) hat Vf. Verbesserungen in der Sammlung und Best. des gebildeten N ausgeprobt. Zur Übertreibung des N ist statt Dampf ein Strom von CO_2 besser geeignet. Das Zuleitungsrohr der CO_2 reicht im Kochkolben nicht bis in die Fl. hinein. Die sd. Fehlingsche Lsg. wird durch eine Paraffinölschicht von der CO_2 geschützt. Zur Aufnahme des gebildeten C_6H_6 ist ein Gemisch molekularer Mengen Schwefelsäure und Salpetersäure am besten geeignet.

Der Kochkolben von 750—1000 ccm Inhalt hat im dreifach durchbohrten Stopfen das Zuleitungsrohr für CO_2, einen bis fast auf den Boden reichenden Scheidetrichter mit unten umgebogener Spitze, einen schräg nach oben gebogenen Liebigschen Kühler. An letzteren schlieſst sich erst senkrecht nach unten, dann schräg aufwärts gebogen ein Kugelabsorptionsrohr an, dem eine Waschflasche und ein Schiffsches Azotometer folgen. Man mischt in einem 100 ccm-Kölbchen 0,1—0,5 g Substanz mit einer genau abgemessenen Menge einer 5%igen Lsg. von salzsaurem

Phenylhydrazin und der $1^1/_2$-fachen Menge 10%iger Na-Acetatlsg., verd. mit W. auf etwa 50 ccm, erhitzt 15 Minuten im Wasserbade und füllt nach dem Erkalten zur Marke auf. Im App. verdrängt man die Luft vollständig durch CO_2, bringt genau abgemessen 10 ccm der Phenylhydrazinlsg. mit Na-Acetat und W. zu 100 ccm, bringt hiervon 50 ccm durch den Scheidetrichter in den mit 200 ccm FEHLINGscher Lsg. beschickten Kochkolben und stellt durch diesen Vorversuch die Menge des der Phenylhydrazinlsg. zukommenden N-Vol. fest. Darauf läfst man den Hautvers. mit obiger Substanzlsg. sofort folgen. Je 1 ccm N-Differenz = 1,252 mg CO. (Chem. News **93**. 83—84. 23/2. [28/1.] Zürich.) WOY.

Ernst Rüst, *Zur Untersuchung der Formaldehydpastillen.* Vf. empfiehlt folgende Werte zu bestimmen: 1. Gewicht der Pastillen, welche möglichst 1 g wiegen sollen. 2. Löslichkeit in h. W. Gute Pastillen hinterlassen keinen Rückstand oder nur wenige weifse Flocken. 3. Rk. der wss. Lsg. Technisch reines Trioxymethylen reagiert neutral. 4. Formaldehyd nach der von BLANK und FINKENBEINER angegebenen u. vom Vf. modifizierten Methode (S. 705). Ein gutes Prod. zeigt 95—97% HCHO. 5. Kohliger Rückstand. Brauchbare Pastillen sollen bei der vom Vf. empfohlenen Verbrennungsmethode nicht viel über 0,1% Rückstand hinterlassen; solche mit 5% sind unbrauchbar. 6. Aschengehalt. Die aus der Kohle erhaltene Asche soll nicht mehr als 0,05—0,08% betragen. Die Rk. sei neutral oder nur schwach alkalisch. (Z. f. angew. Ch. **19**. 474. 16/3. [10/2.] St. Gallen. Chem. Lab. des Kantons.) POHL.

Adolf Jolles, *Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Pentosen.* Ausführlichere Beschreibung der S. 706 nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 96 referierten Methode, auch für die Anwendung auf *Furfurol.* (Monatshefte f. Chemie **27**. 81—90. 30/1. 1906. [14/12.* 1905.] Wien.) BLOCH.

R. Krzižan und **W. Plahl**, *1905er Himbeersäfte und -sirupe böhmischer Herkunft.* Vff. teilen die Analysen von 16 selbst geprefsten Himbeerrohsäften böhmischer Herkunft des Jahres 1905 mit. Sie fanden als Mittel-, Höchst- u. Niedrigstwert: D^{15}. 1,0167—1,0200—1,0112, Extrakt 4,70—5,19—3,57 Gew.-%, Asche 0,500 bis 0,565—0,385 Gew.-%, Gesamtsäure, als Citronensäure berechnet, 2,22—2,89—1,47, A. = 2,51—3,19—1,89 Gew.-%, P_2O_5 in % der Asche 6,58—9,26—3,09. Die Alkalität der Asche war in ccm n. 6,36—7,44—5,05, des in W. l. Teils 4,55—5,72—3,61, Alkalitätszahl 12,7—14,5—11,3. Von 2 Rohsäften wurde die Asche völlig analysiert und gefunden: 48,87, bezw. 51,08% K_2O, 0,63—1,08% Na_2O, 4,04—7,00% CaO, 6,14—7,30% MgO, 2,24—1,12% Fe_2O_3, 0,70—0,45% Al_2O_3, 0,0—0,78% Mn_3O_4, 0,20 bis 0,28% SiO_2, 8,29—5,04% P_2O_5, 3,63—2,26% SO_3, 2,90—3,22% Cl, 22,72 bis 21,61% CO_2.

Die weiteren Ergebnisse ihrer Unterss. fassen Vff. dahin zusammen: Die Forderung von KUNZ, dafs in Zukunft die freie Gesamtsäure im Himbeersaft, bezw. -sirup nicht mehr als Äpfelsäure, sondern als Citronensäure berechnet wird, ist berechtigt. Die von EVERS im Jahre 1904 aufgestellten Zahlen für Rohsaft müssen als anormal bezeichnet werden. Dies gilt sowohl für den Extrakt, wie für die Asche. Die EVERSschen Alkalitätszahlen von 5,36, bezw. die Alkalität von 2,37 ccm n. S. sind überhaupt unmöglich. Die SPÄTHsche Mindestforderung für nach dem deutschen Arzneibuch verkochte Himbeersirupe mit 2,0 ccm n. S. wird ganz oder fast ganz erfüllt. Dagegen wird die Forderung von 0,2, ja selbst 0,18% Asche im Sirup weit unterschritten. Bei den Vff. lag die unterste Grenze bei 0,15%. Eine Rückberechnung des Rohsaftes aus dem Sirup wird kaum zu empfehlen sein. (Z. f. Unters.

Nahr.-Genufsm. 11. 205—12. 15/2. Prag. K. K. Untersuchungsanst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.) WOY.

W. Ludwig, *Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsäften.* Vf. teilt Analysen einer gröfseren Anzahl Rohsäfte von Beerenfrüchten 1905er Ernte mit, sowie daraus hergestellter Sirupe und Sirupe des Handels. Die direkten und indirekten Extraktbestst. weichen kaum wesentlich voneinander ab. Ein Einflufs der aus dem Leuchtgas gebildeten Schwefelsäure auf die Alkalität der Asche war deutlich feststellbar, läfst sich aber leicht durch geeignete Fernhaltung der Gase vermeiden. Dagegen verdient die Hygroskopizität der Asche ganz besondere Beachtung. Sie ist ein Grund, weshalb den Umrechnungen auf $^0/_0$ der Asche u. der Beziehung der Alkalität auf die Asche eine gewisse Unsicherheit anhaftet. Vf. schlägt vor, das Verhältnis von Alkalität zum zuckerfreien Extrakt zu berücksichtigen. Der Durchschnittswert dieses Verhältnisses bei Himbeerrohsaft ist 1 : 0,63. Berechnet man dagegen die Verhältniszahl der Alkalität der Nachpresse zum Extraktgehalt des Himbeerrohsaftes desselben Versuchsmaterials, so entstehen Verhältniszahlen von 1 : 1,74 bis 1 : 2,10, im Mittel 1 : 1,92. Durch die Nachpresse erfahren Asche, Extrakt und in gleicher Weise auch die Alkalität eine erhebliche Verminderung. Umgekehrt kann man in Sirupen an der Hand der „Verhältniszahl“, Alkalität : zuckerfreiem Extrakt die Berechnung des Extraktes vornehmen. Die Alkalität, wie auch der hieraus mit der Verhältniszahl berechnete zuckerfreie Extrakt geben einen Aufschlufs darüber, ob bei der Fabrikation von Himbeersirupen reine Rohsäfte Anwendung gefunden haben. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 212 bis 222. 15/2. Leipzig. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) WOY.

Max Martin, *Über den Nachweis von Pferde- und Fötenfleisch durch den Glykogengehalt.* Vf. hat von den Verff. der Glykogenbest. das Verf. von BRÜCKE-KÜLZ, das bekanntlich in die Ausführungsbestst. des Reichsfleischbeschaugesetzes aufgenommen worden ist, ferner dasjenige von PFLÜGER-NERKING u. das PFLÜGERsche Verf. (PFLÜGERS Arch. **103**. 169; C. **1904**. II. 369) einer eingehenden vergleichenden Nachprüfung unterzogen. Von ihnen ist das PFLÜGERsche Verf. das beste, schnellste u. billigste; es sollte daher bei einer Revision der Ausführungsbestst. zum Fleischbeschaugesetz an Stelle des BRÜCKE-KÜLZschen Verf. angenommen werden. Das exaktere Verf. der Zuckerbest. ist das Reduktionsverf.; schneller führt aber die polarimetrische Best. des Glykogens zum Ziele, ist aber gerade in verdünnteren Lsgg. ungenauer. Besondere Verss. haben wiederum ergeben, dafs das Glykogen im Pferdefleisch lange Zeit fast unverändert bleibt u. im Fötenfleisch nur langsam, im Rind-, Kalb- u. Schweinefleisch dagegen innerhalb weniger Tage bis auf Spuren oder gar vollständig verschwindet. Daher ist es möglich, Pferde- u. Fötenfleisch, oder Zusatz von Pferde- und Fötenfleisch zur Wurst mit Hilfe der quantitativen Glykogenbest. nach PFLÜGER nachzuweisen. Für forensische Fälle ist es besser, verdächtige Fleischwaren, falls sie noch frisch sind, abzulagern und dann den Glykogengehalt zu bestimmen. Ein Zusatz von über 10$^0/_0$ Pferdefleich ist sicher festzustellen. Jeder Glykogengehalt in gelagertem, nicht konserviertem Fleisch läfst den Verdacht zu, dafs Pferde- oder Fötenfleisch zugesetzt ist, sofern andere Glykogenquellen, wie Stärke, Gewürze etc. nicht in Betracht kommen. In geräuchertem und gepökeltem Pferdefleisch verschwindet das Glykogen gleichfalls. Es ist deshalb unrichtig, wenn auch in diesem Falle die Ausführungsbestst. zum Fleischbeschaugesetz den Nachweis von Pferdefleisch mit Hilfe der quantitativen Glykogenbest. vorschreiben. Die aufserordentliche Beständigkeit des Glykogens im Pferdemuskel steht mit der schwächeren diastatischen Fermentwirkung des Pferdeblutes im Vergleich zum Rinderblut in ursächlichem Zusammenhang. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 249 bis 266. 1/3. Stuttgart. Physiol. Inst. der kgl. tierärztl. Hochschule.) WOY.

Rudolf Hefelmann und **Paul Mauz**, *Über die Verteilung des Glykogens in den wichtigsten Muskeln des geschlachteten Pferdes.* Vff. haben amtstierärztlich entnommene, frische oder im Kühlkeller aufbewahrte Proben Pferdefleisch auf Glykogen untersucht. Der Kaumuskel kam stets sofort zur Unters. Sie fanden:

	Mageres, abgetriebenes Roſs		Vollfleischiges, fettes Roſs		Zwei mittelfette Rosse, a) und b)	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Kaumuskel . . .	22,17%	0,24%	20,55%	0,047%	a) 20,68%	0,17%
Vorderschenkel . .	21,35 „	1,80 „	22,99 „	7,97 „	b) 21,65 „	0,23 „
Rückenmuskel . .	21,89 „	2,87 „	18,44 „	10,80 „	Kaumuskel	
Bauchmuskel. . .	22,23 „	3,92 „	17,91 „	10,15 „		
Hinterschenkel . .	23,58 „	4,22 „	22,91 „	10,51 „		

1. = Fettfreie Trockensubstanz. — 2. = Glykogen in der fettfreien Trockensubstanz.

Traubenzucker war in keiner Probe in bestimmbarer Menge vorhanden. Die Asche des Glykogens, welche abgezogen wurde, betrug 0,8—10,0 mg, im Mittel 4,2 mg. Nach vorstehenden Befunden unterliegt der Glykogengehalt der wichtigsten Muskeln des geschlachteten Pferdes bereits in frischem Zustande unerwartet groſsen Schwankungen, und zwar nicht nur bei Schlachttieren verschiedener Typen, sondern auch bei einem Typ. Die Natur des Glykogens als Reservestoff und als wesentliche Quelle der Wärme- und Arbeitsprodukuktion des Organismus, wie bereits der Entdecker des Glykogens, Bernard, richtig erkannte, spiegelt sich klar in den Zahlen wider. Vom nahrungsmittelchemischen Standpunkte aus betrachtet, kommt den extrem niedrigen Glykogenwerten beim Kaumuskel insofern eine besondere Bedeutung zu, als gerade das sehr magere und sehnige, von anhängendem Fett fast freie Kaumuskelfleisch nach tierärzlicher Auskunft in erster Linie auf Hackfleisch und Wurst verarbeitet zu werden pflegt. Immerhin zeigt sich, daſs mit alleiniger Ausnahme des Kaumuskels der Wert für den Glykogengehalt in der Trockensubstanz nach wie vor von groſser Bedeutung für den Nachweis des Pferdefleisches bleibt. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 61—63. 28/2. [12/2.] Dresden.) Woy.

Rudolf Hefelmann u. **Paul Mauz**, *Über das intrazelluläre Fett der wichtigsten Muskeln des Pferdes und Rindes.* Vff. haben in den gleichen Pferdemuskeln, die ihnen zur Best. des Glykogens dienten (s. vorst. Ref.), auch das Fett auf Refrakto-

Tabelle I.

	Mageres, abgetriebenes Roſs				Vollfleischiges, fettes Roſs				Mittelfette Rosse 1. Roſs		2. Roſs	
	Intramuskuläres Fett		Extramuskuläres Fett		Intramuskuläres Fett		Extramuskuläres Fett		Intramuskuläres Fett		Extramuskuläres Fett	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Kaumuskel . .	65,7	78,1	68,8	58,2	64,2	59,8	62,2	66,2	59,0	78,5	60,9	83,4
Vorderschenkel.	62,4	88,3	66,1	54,3	56,8	73,7	54,5	85,6				
Rückenmuskel .	60,8	78,8	55,8	90,7	57,2	63,9	55,0	85,5				
Bauchmuskel .	63,4	88,3	55,4	87,1	57,1	68,0	54,3	85,1				
Hinterschenkel.	62,9	70,9	56,0	87,4	57,6	71,1	54,3	84,5				

1. = Refraktometerzahl bei 40°. — 2. Jodzahl.

meterzahl bei 40° und Jodzahl untersucht (Tabelle I.). Ein schlachtreifes Rind gab, in gleicher Weise untersucht, die Resultate in Tabelle II.). Zur Extraktion des intramuskulären (intrazellulären) Fettes wurde das sorgfältig vom anhängenden Fett befreite, zerkleinerte Fleischmaterial auf dem Wasserbad getrocknet, darauf mit Sand verrieben und mit unter 50° sd. PAe. erschöpft. Das extramuskuläre (extrazelluläre) Fett wurde durch Ausschmelzen des vom Fleisch getrennten Bindegewebsfettes im Wassertrockenschrank gewonnen und auch bei völliger Klarheit zur Entfernung der letzten Spuren eingeschossenen W. mit entwässertem Natrium-

Tabelle II.

	Schlachtreifes Rind			
	Intramuskuläres Fett		Extramuskuläres Fett	
	Refr.-Zahl 40°	Jodzahl	Refr.-Zahl 40°	Jodzahl
Kaumuskel . . .	54,2	58,5	48,0	43,6
Vorderschenkel . .	55,0	59,2	51,0	50,1
Rückenmuskel . .	50,1	45,9	47,2	41,1
Bauchmuskel . .	49,6	43,7	47,2	36,8
Hinterschenkel . .	53,0	57,7	49,1	46,8
			(Nierenfett) 47,2	38,2

sulfat getrocknet. Bei dem vom anhängenden Fett befreiten Fleische des Rücken- und Bauchmuskels des vollfleischigen Rosses wurde das Fleischfett sowohl nach dem Ausschmelzen, wie nach dem Extrahieren mit PAe. getrennt untersucht. Hierbei lieferte die PAe.-Extraktion desselben Fleischmaterials ein Fett mit höherer Refraktion und mit niederer Jodzahl als das Ausschmelzen des Fettes aus fettem Muskelfleisch. Die starken Abweichungen in den beiden Kennzahlen beim intra- und extramuskulären Fett desselben Muskels werden weniger durch Mitextraktion von Nichtfett beim Muskelfett bedingt, sondern erheblich mehr, wenn nicht ausschliefslich, durch Oxydation des Muskelfettes während der Muskelarbeit. Das Muskelfett spielt, wenn auch erst nach dem Glykogen, die Rolle eines Reservestoffes und unterliegt deshalb oxydierenden Veränderungen. Die in der amtlichen Anweisung für die chemische Unters. von Fleisch und Fetten für anhängendes wie für intramuskuläres Fett festgesetzte Mindestrefraktometerzahl bei 40° von 51,5 läfst nur dann den Schlufs auf Pferdefleisch zu, wenn das anhängende, nicht das mit PAe. extrahierte Fett geprüft wird und gleichzeitig die Jodzahl des anhängenden Fettes 70 und mehr beträgt, wie auch bisher gefordert wurde. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 63—67. 28/2. [12/2.] Dresden.) WOY.

Friedrich Ruppel, *Beitrag zur Bestimmung des Fettgehaltes in Ölsamen.* Fettreiche Samensorten machen zur Erreichung übereinstimmender Zahlen und völliger Extraktion ein besonderes Verf. erforderlich. 10 g der Samenprobe werden in kleinen Mengen nach und nach in einer Reibschale zerquetscht und zerrieben. Die zerquetschte M. wird in einen Extraktionsapp. gebracht und 6 Stunden mit Ä. extrahiert. Das hierbei gewonnene Öl wird nach Verdunstung des Ä. 2 Stunden bei 100° getrocknet und gewogen. Der Samenrückstand wird nach Verdunsten des Ä. fein zerrieben, und in 2 Portionen zu je 2 g das Fett bis zur Erschöpfung extrahiert. Diese beiden letzten Proben werden mit Quarzsand vermischt und das gewonnene Fett wie die Hauptmenge behandelt. Aus den erhaltenen Zahlen der Vor- und dem Mittel der Nachextraktionen wird der %-Gehalt an Fett berechnet. (Z. f. anal. Ch. 45. 112—14. März.) WOY.

H. P. Wijsman u. **J. J. Reijst**, *Ein Verfahren zum Nachweis von Kokosfett in Butter.* (Vergl. Reijst, S. 1061.) Vff. verstehen unter der „Silberzahl" einer Butter die Anzahl ccm $^1/_{10}$-n. Ag-Lsg., die zur Ausfällung der im Destillat der RMZ. enthaltenen, durch Silber fällbaren Fettsäuren, auf 5 g Butter bezogen, verbraucht werden. Die Silberzahl deckt sich nicht ganz mit der Caprylsäurezahl von Jensen (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10.** 265; C. **1905.** II. 1132). Buttersäure liefert kein unl. Ag-Salz, Caprylsäure wird zu 97%, Capronsäure zu mindestens 90% abgeschieden. Da sich bei Butter, die Kokosfett enthält, ein Teil der übergegangenen Caprylsäure im Destillat ausscheiden kann und beim Abfiltrieren verloren gehen würde, so destillieren Vff. einmal bei der Best. der RMZ. in gewöhnlicher Weise 110 ccm ab, filtrieren, geben zum titrierten Filtrat 40 ccm $^1/_{10}$-n. Ag-Lsg., filtrieren wieder, waschen den Nd. bis auf 200 ccm Filtratmenge aus, fügen zur Fl. 50 ccm $^1/_{10}$-n. NaCl-Lsg. u. 2 Tropfen gesättigter $KCrO_4$-Lsg. und titrieren den Überschuſs an NaCl-Lsg. mit $^1/_{10}$-n. Ag-Lsg. zurück. Der Unterschied zwischen den im ganzen verwendeten ccm $^1/_{10}$-n. Ag-Lsg. und den ccm $^1/_{10}$-n. NaCl-Lsg., erhöht um $^1/_{10}$, ist die „Erste Silberzahl". Es wird nun eine zweite RMZ. bestimmt in der Art, daſs, nachdem je etwa 100 ccm Fl. überdestilliert sind, aufs neue zweimal 100 ccm W. durch einen Hahntrichter in den Destillierkolben gegeben werden und die Dest. fortgesetzt wird, bis im ganzen 300 ccm Destillat erhalten sind. Das Destillat wird umgeschüttelt, filtriert, und darauf werden 250 ccm des Filtrats unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator wie bei der Best. der RMZ. neutralisiert. Zu der neutralisierten Fl. werden 40 ccm $^1/_{10}$-n. Ag-Lsg. zugefügt, der Nd. wird abfiltriert, bis auf etwa 350 ccm Filtrat ausgewaschen, und im übrigen wird wie oben verfahren. Die erhaltene Zahl, erhöht um $^1/_5$, ist die „Zweite Silberzahl". Ist die zweite Silberzahl höher wie die erste, so darf auf die Anwesenheit von Kokosfett geschlossen werden. Es bleibt bei dieser Arbeitsweise die absol. Höhe der Silberzahl auſser Betracht; nur das Verhältnis der beiden Silberzahlen ist maſsgebend. Bei den zur Prüfung des Verf. untersuchten 12 reinen Butterproben war die zweite Silberzahl gleich oder niedriger als die erste; in 2 Fällen wurde eine Steigerung von 0,05 gefunden, diese fällt aber innerhalb der Fehlergrenzen. Dagegen ergab schon eine Beimischung von nur 5% Kokosfett eine sehr deutliche Erhöhung der zweiten Silberzahl. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11.** 267—71. 1/3. Leiden. Pharm. Lab. d. Univ.) Woy.

W. Fahrion, *Zur Analyse der Seifen.* Die Best. des W. in Seifen ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Siemand schlug vor, 5—10 g Seife in einer tarierten Porzellanschale mit 100 g eines zuvor auf 105° erwärmten fetten Öles zu übergieſsen u. unter Umrühren mit einem kleinen, mitgewogenen Thermometer so lange auf dem Drahtnetz auf 105° zu erwärmen, bis keine Dampfblasen mehr entweichen. Diese gute Methode wird vom Vf. noch dadurch vereinfacht, daſs er statt des fetten Öles Oleïn verwendet. In einem offenen Platintiegel erhitzt man 2—4 g Seife mit mindestens der dreifachen Menge zuvor auf 120° erhitzten Oleïn vorsichtig über einer kleinen Bunsenflamme, bis klare Lsg. erfolgt ist, ohne daſs ein brenzlicher Geruch auftreten darf.

Zur Best. des Gesamtfettes werden 2—4 g Seife (etwa 2 g Gesamtfett entsprechend) in ungefähr 50 ccm h. W. gel., die Lsg. in einen Scheidetrichter gespült und nach dem Erkalten mit 10 ccm n. HCl zersetzt. Hierauf schüttelt man zweimal mit 25, bezw. 15 ccm PAe. aus. Die vereinigten Auszüge werden in einer tarierten, auſsen nicht glasierten Porzellanschale (Fassungsvermögen etwa 80 ccm) auf dem Wasserbade vorsichtig verdunstet, der Rückstand zur Beseitigung von Spuren W. mit einigen Tropfen A. versetzt und alsdann auf stark sd. Wasserbad zum konstanten Gewicht gebracht, das in der Regel nach 2 Stunden erreicht ist.

Zur Best. des Gesamtalkalis wird die erhaltene wss. Lsg. nach Ausspülung des Scheidetrichters mit Phenolphtaleïn als Indikator zurücktitriert. Zur Best. des freien Alkalis l. man 2—4 g Seife in 50 ccm 55—60%ig. A., wäscht mit gleich starkem A. aus und titriert, Phenolphtaleïn als Indikator. Das gebundene Alkali ergibt sich aus der Differenz beider Bestst. Bei der Berechnung pflegte man bisher von der Fettsäure 3,25% für den H-Verlust bei der Seifenbildung abzuziehen und die Alkalien als Na_2O oder K_2O anzugeben. Vf. schlägt dafür vor, die Fettsäuren als solche anzugeben und den gesamten Abzug beim Alkali zu machen, indem man Na—H (= 22) und K—H (= 38) mit der kurzen Bezeichnung Na- und K-Rest einsetzt, das freie Alkali als NaOH oder KOH aufführt.

Zur Best. des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren löst man das erhaltene Gesamtfett in 25 ccm A. und neutralisiert genau mit n. Lauge. Eine einfache Division ergibt alsdann das Gewünschte, vorausgesetzt, daſs nicht gröſsere Mengen von Unverseifbarem oder unverseiftem Neutralfett vorhanden sind. Zu ihrer Beseitigung verdünnt man die obige neutrale alkoholische Lösung mit Wasser, bis sie nur noch 50% Alkohol enthält und schüttelt sie in bekannter Weise dreimal mit Petroleumäther aus. Das so erhaltene Gewicht ist vom ursprünglichen abzuziehen. Daſs die zum Neutralisieren der Fettsäuren verbrauchte Alkalimenge stets niedriger ist als diejenige des Alkalis, kann nicht durch die wasserleichtlöslichen Fettsäuren verursacht sein, sondern erklärt sich durch den Aciditätsverlust, welchen die freien Fettsäuren beim Erwärmen erleiden u. durch flüchtige Fettsäuren, welche wohl in die PAe.-, bezw. Ä.-Lsg. übergehen, aber beim Erwärmen des Verdunstungsrückstandes verschwinden und daher beim späteren Neutralisieren nicht mehr zugegen sind. Bei der HEHNERschen Methode gehen in die wss. Lsg. Fettsäuren über und zwar in wesentlich höherem Grade als beim Ausschütteln, bei einer Olivenölkernseife etwa 2% der Seife. Die indirekte Wasserbest. als Differenz zu 100%, nachdem die anderen Bestandteile bestimmt sind, die von mehreren Seifen empfohlen wird, gibt in den meisten Fällen zu hohe Resultate. Vf. führt als Beispiel seiner Untersuchungsweise je die Analyse einer Olivenkernseife, brauner Toiletteseife und Schmierseife an. (Z. f. angew. Ch. **19**. 385—88. 2/3. [17/1.] Höchst a/M.) WOY.

J. A. Cordier, *Biologische Studie der Weine. Anwendung zur Analyse.* Wein, welcher irgend eine giftige Substanz enthält, läſst sich nicht zu Schaumwein verarbeiten. Diese Tatsache hat den Vf. veranlaſst, die Schaumprobe zum Nachweis von giftigen Stoffen im Wein zu verwerten. Es genügt, den Alkoholgehalt des betreffenden Weines auf 8° herabzusetzen, 25 g Zucker pro 1 hinzuzugeben, eine Kolonie reiner Weinhefe einzuführen und die Fl. 8 Tage lang in einer vollen, gut verstopften Flasche bei 18° stehen zu lassen. Der entstandene Druck und die Gasentw. gibt bei einiger Übung ohne weiteres den Grad der Aktivität und der Vermehrung der Hefe an. Mit den Weinen der Champagne läſst sich diese Schaumprobe mindestens 6 mal hintereinander anstellen. Kaliumbisulfit verhindert die Probe erst dann, wenn es in ziemlich groſser Menge vorhanden ist, dagegen genügen Spuren von Fluoriden und anderen Giften, um die Vermehrung der Hefezellen zu beeinträchtigen. Mycoderma vini und M. aceti scheinen noch empfindlicher zu sein. Die etwa vorhandenen giftigen Stoffe, wie Kupfersalze und Fluoride, lassen sich in der abfiltrierten Hefe nachweisen. (Bull. des Sciences Pharmacol. **13**. 79—81. Febr. Mikrobiolog. Lab. der Marne.) DÜSTERBEHN.

Maxime Carimantrand, *Neue Grundlagen für die Wertbestimmung in den Analysenberechnungen der Weine. Ermittlung des Wasser-, Zucker- und Spiritussusatzes.* Vf. beschreibt die Methoden, welche er seit mehr als 5 Jahren bei der

Weinbeurteilung in Anwendung bringt. Er bestimmt die Gesamtacidität, die flüchtigen SS., die freie und gebundene schweflige S., die gebundene Essigsäure, die freie und gebundene Weinsäure, die Citronensäure, das Kaliumsulfat, die reduzierenden Zucker, das Glycerin und die Asche. Bezüglich der Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 174—81. 5/3.) DÜSTERBEHN.

Maxime Carimantrand, *Neue Grundlagen für die Wertbestimmung in den Analysenberechnungen der Weine. Ermittlung des Wasser-, Zucker- und Spiritus-zusatzes (Fortsetzung). Bestimmung des Zuckers in den unvollständig vergorenen Traubenweinen und den Likörweinen.* Vf. beschreibt seine Methode zur Zuckerbest., welche in der Best. des Zuckers durch FEHLINGsche Lsg. vor und nach der Inversion und einer polarimetrischen Unters. des Weines, verglichen mit einem auf 15° gespritteten Traubenmost von bekanntem Zuckergehalt besteht. Bezüglich der Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 181—87. 5/3.) DÜSTERBEHN.

Bergdolt, *Die Sortierung der Gerste im Laboratorium.* Nach dem Gerstenbonitierungssystem von HAASE erscheint die Sortierung als ein wichtiges Hilfsmittel, da die Gerste um so stärkemehlreicher und deshalb auch um so wertvoller sei, je gröſser und vollbauchiger die Körner sind. Wie die mitgeteilten Verss. zeigen, ist der Ausfall der Sortierung sehr erheblich von Dauer und Tourenzahl des Sortierens abhängig, weshalb hier eine Vereinbarung des Verf. nötig ist. Vf. schlägt als einheitliche Norm vor, daſs man 100 g Gerste 5 Minuten lang bei 300—320 Touren pro Minute sortiert. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 157—59. 9/3. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.) WOY.

L. Borchardt, *Über Fehlerquellen bei der Bestimmung des Acetons im Harn.* Verss. des Vfs. zeigen zunächst, daſs man aus nicht zu konz. Traubenzuckerlsgg. bereits ohne Säurezusatz durch Erhitzen geringe Ketonmengen abspalten kann, gröſsere nach Zusatz von Schwefelsäure. — Verss. mit einer Acetonlsg. (0,075%) bei Zusatz von Traubenzuckerlsg. ergaben wesentliche Unterschiede, je nachdem nur bis ca. zur Hälfte oder bis auf wenige ccm abdestilliert wurde. Im ersten Falle waren die Resultate leidlich richtig, im letzteren erhielt man weit höhere Zahlen, als es der verwendeten Acetonlsg. entsprach. Noch gröſser werden die Fehler bei Zusatz von Schwefelsäure. Die gebildete Acetonmenge (bezw. jodoformbildende Substanz) übertrifft bei weitem die Summe des Acetons und der aus dem Traubenzucker bei H_2SO_4-Zusatz allein abspaltbaren Ketone. Sicher spielen hier komplizierte katalytische Prozesse eine Rolle. — Bei der quantitativen Acetonbest. muſs der zuckerhaltige Urin so stark mit W. verd. werden, daſs im Destillationskolben mehr als 50 ccm Rückstand bleiben, oder man vermeidet zu starke Einengung durch Zutropfenlassen von W. — Die von GEELMUYDEN angegebene vereinfachte Acetonbest. (Z. f. klin. Med. **58**. 1. 1905) ist nur bei zuckerfreien Urinen anzuwenden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 62—66. März. Wiesbaden. Chem. Lab. des städt. Krankenhauses.) RONA.

H. Wislicenus, *Zur Ausführung der vereinbarten Vergleichsanalysen mit gewachsener Tonerde.* Die vereinbarten Verss. mit gewachsener Tonerde (Collegium **1905**. 230; C. **1905**. II. 992) haben infolge von Schwierigkeiten bei Beschaffung der nötigen Tonerde eine Verzögerung erlitten, können jetzt aber nach Erreichung einer gleichmäſsig wirkenden Tonerde begonnen werden. Vf. gibt ganz genaue Arbeitsvorschriften, deren Innehaltung für die bei den Verss. beteiligten Labora-

torien gefordert wird. (Collegium **1906**. 77—84. 10/3. und 87—88. 17/3. [28/2.] Tharandt.) WOY.

Rud. Ditmar, *Die praktische Bedeutung der Untersuchungsmethode zur Ermittlung des Reinkautschuks nach Joseph Torrey*. (Vgl. S. 293.) Vom Vf. ausgeführte Verss. haben ergeben, dafs die erreichbare Genauigkeit der *kolorimetrischen* TORREYschen Methode (The India Rubber Journal **30**. 417; C. **1905**. II. 1612) eine so geringe ist, dafs die Methode weder für die Best. des Reinkautschuks in Rohkautschuksorten, noch in Kautschukartikeln verwendbar ist. (Gummi-Ztg. **20**. 418. 2/2. Graz. Kautschuk-Lab. des Vfs.) ALEXANDER.

Rud. Ditmar, *Über die Löslichkeit des blofs mit Schwefel vulkanisierten Kautschuks und von Kautschukwaren in Pyridin und über Essigester als Lösungsmittel für Kautschukharze*. Verss. des Vfs. haben ergeben, dafs *Pyridin* erhebliche Mengen von vulkanisiertem Kautschuk löst, und dafs deshalb dieses Lösungsmittel bei der Analyse von Kautschukwaren nicht in der von C. O. WEBER empfohlenen Weise zur Extraktion von Teer, Pech, Asphalt benutzt werden kann. — *Essigester*, der ein gröfseres Harzlösungsvermögen besitzt, als Aceton, löst auch kleine Mengen von Kautschuk u. kann als Harzlösungsmittel bei der Analyse nur benutzt werden, wenn der gelöste Kautschuk durch A. ausgefällt und bei der Best. des Kautschuks mit einbezogen wird. (Gummi-Ztg. **20**. 441. 9/2. Graz. Kautschuk-Lab. des Vfs.) ALEXANDER.

Utz, *Beiträge zur Bestimmung der Verseifungszahl von Balsamen*. (Vgl. S. 709.) Vf. hat bei einer gröfseren Anzahl von Peru- und Copaivabalsamsorten die VZ. einerseits auf h. Wege nach Vorschrift des D. A. B., andererseits auf k. Wege nach den Angaben von K. DIETERICH bestimmt. Die vergleichende Unters. ergab bei den *Perubalsamen*, dafs nur in ganz wenigen Fällen bei reinen Balsamen eine vollständige Übereinstimmung der beiden Verff. erzielt wurde, während in allen anderen Fällen die DIETERICHsche Methode etwas höhere Werte lieferte, als das Vf. des D.A.B. Das Bzn. liefs sich durch CCl_4 nicht ersetzen. Beim *Kopaibalsam* blieb die auf k. Wege gewonnene VZ. vielfach hinter der auf h. Wege gewonnenen zurück, jedoch wurden auch mittels der k. Verseifung ganz konstante Zahlen erhalten. Von den untersuchten Maracaibobalsamen zeigten 2 eine anormale SZ., mehrere eine wesentlich höhere VZ. und EZ., als DIETERICH (SZ. h. 75—85, EZ. 3—6, VZ. k. 80—90) angibt. Derartige Balsame dürften verfälscht sein. Die Werte für Parabalsam waren ebenfalls höher, als die von DIETERICH gefundenen, während diejenigen für Angosturabalsam sich als n. erwiesen. Das Bzn. liefs sich auch beim Kopaivabalsam nicht durch CCl_4 ersetzen. (Apoth.-Ztg. **21**. 205. 14/3. Würzburg. Chem. Abt. d. hygien.-chem. Unters.-Station.) DÜSTERBEHN.

Dynamit-Aktien-Gesellschaft vorm. Alfred Nobel & Co., *Untersuchung von Sicherheitssprengstoffen*. Für die Charakterisierung eines Sprengstoffs kommen neben anderen Gröfsen wesentlich die bei der Explosion entwickelte Wärmemenge u. der durch die Explosionsprodd. geleistete, vor allem durch die Natur der entstehenden Gase, ihr Volumen u. ihre Temperatur bedingte Druck in Betracht. Die rechnerische Ermittelung stimmt mit der experimentellen überein bei einfach zusammengesetzten Sprengstoffen u. solchen, die vollständig vergasen u. dabei Prodd. einer vollständigen Verbrennung liefern. Bei Sprengstoffen dagegen, die nicht vollständig vergasen, und bei denen die Verbrennung des C u. H wegen Mangels an O nicht vollständig ist, kann der chemische u. damit der thermische Verlauf der Explosion verschieden sein je nach dem Verhältnis, in welchem der C und H an der Verbrennung teilnehmen. Der Verlauf der Rk. ist abhängig vom Druck, also bei der Detonation

im geschlossenen Raum von der jeweiligen **Ladedichte**, d. i. Verhältnis der Sprengstoffmenge zum Volumen des Explosionsraumes. Mit steigender Ladedichte nimmt der Gehalt der Gase an CO_2 und CH_4 zu, der an CO und H ab; bei der maximalen Ladedichte, der eigenen Dichte des Sprengstoffs, entstehen wahrscheinlich nur CO_2 u. CH_4 neben H. Die bisher experimentell über die Explosion der meisten Sprengstoffe ermittelten Daten beziehen sich wegen des Mangels einer entsprechenden Kalorimeterbombe ausschliefslich auf sehr niedrige, 0,01 nicht übersteigende Ladedichten; die Centralstelle für wissenschaftlich-technische Unterss. in Neubabelsberg konstruierte nun eine Nickelstahlbombe (Beschreibung s. Original), in der, in Anpassung an die Verhältnisse im Bohrloch, Sprengstoffe noch bei Ladedichten bis zu 0,5 zur Explosion gebracht werden können. Mit dieser Bombe wurden Explosionswärme, Gasvolumen u. Zus. von folgenden Sprengstoffen bestimmt: Kohlencarbonit, Carbonit I u. II, NOBELs Wetterdynamit I u. II, Nobelit, ungefrierbarer Nobelit, Donarit, Astralit, Fulmenit, Wetterastralit und Wetterfulmenit. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen **1**. 4—7. 1/1. 24—26. 15/1. 42—43. 1/2. 56—58. 15/1. 72—74. 1/3. Hamburg. Fabrik SCHLEBUSCH-MANFORT.) BLOCH.

Technische Chemie.

E. Gerland, *Elektrotechnik*. Vf. berichtet über Neuerungen aus dem Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 245—48. 21/3.) BLOCH.

M. Couleuru, *Elektrolytische Perchlorate*. Von den Perchloraten sind wichtig $KClO_4$, NH_4ClO_4 u. $NaClO_4$, letzteres als Zwischenprod. bei der Darst. der anderen. Vf. skizziert die elektrolytische technische Herst. von $NaClO_4$; diese erfolgt in zwei Phasen: 1. Darst. von $NaClO_3$, 2. Darst. von $NaClO_4$, da es noch nicht gelungen ist, NaCl direkt in $NaClO_4$ mit guter Stromausbeute überzuführen. (Chem.-Ztg. **30**. 213—15. 14/3. Paris.) BLOCH.

W. Henneberg, *Zur Kenntnis der Abtötungstemperatur der auf dem Malze lebenden schädlichen Mikroorganismen*. Auf dem Malze findet sich eine grofse Anzahl von Mikroorganismen, die für die Brennerei und Hefefabrik schädlich sein können, z. B. Kahmhefen, Buttersäure-, Essig- und Fäulnisbakterien. Nach Vf. sind die eigentlichen Schädlinge die sogenannten „*wilden Milchsäurebakterien*". Zur Abtötung der Schädlinge ist ein höheres Erhitzen als das bei der Verzuckerung oft angewandte (62° $^1/_2$ Stunde) für die gewöhnlichen Verhältnisse völlig unnötig. Die Arten, die Sporen bilden, überleben diese Temperatur, sie sterben auch bei 90° und vielfach selbst bei 100° nicht ab. Sie haben jedoch in modernen, gut geleiteten Betrieben keine Bedeutung mehr, da sie in vorschriftsmäfsig angesäuerten Maischen überhaupt nicht zur Entw. kommen können. — Das Hefegut würde bei 72,5° 1 Minute oder bei 65° 10 Minuten lang zu sterilisieren sein. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **29**. 93—94. 15/3. Technisch-wissenschaftl. Lab. d. Inst. f. Gärungsgew.) PROSKAUER.

Werner Esch, *Über Magnesia usta für Kautschukartikel*. Vf. weist darauf hin, dafs die sogenannte „schwere" Magnesia usta vor der leichten bei der Verwendung zur Fabrikation von Kautschukwaren den Vorzug verdiene, weil die leichte Magnesia usta die Fabrikate mikroporös macht und sich leichter bei der Einw. von Luft u. Feuchtigkeit verändert, als die schwere Magnesia usta. (Gummi-Ztg. **20**. 419. 2/2.) ALEXANDER.

R. Hodurek, *Der neuere Stand der Imprägnierungstechnik*. Vf. behandelt die gesamte Imprägnierungstechnik, insbesondere die Konservierung von Holz, die

Dichtung von Papier, Geweben, Treibriemen etc., Herst. der Dachpappe, Imprägnierung der zur Beleuchtung verwendeten Kohlenstifte, Nahrungsmittelkonservierung. (Österr. Chem. Ztg. [2] **8**. 541—46. 1/12. u. 566—70. 15/12. 1905.) WOY.

Ad. Samtleben, *Zum Cyangehalt des Steinkohlengases.* Vf. wurde durch Erscheinungen an Gasometerteilen, Blauwerden der Blechteile, im Betriebe des Bernburger Gaswerkes veranlafst, über Höhe und Verbleib der im Rohgase enthaltenen Cyanmengen Aufschlufs zu gewinnen. Die Analyse des Sperrwassers ergab einen Gehalt von 13,5 g HCN pro cbm. Das Bassin (2500 cbm Wasserinhalt) enthielt somit 33,75 kg HCN, die sich nach 2-jährigem Betriebe bei 2,8 Mill. cbm Gasabgabe aufgespeichert hatten. Die Zus. der im ersten Betriebsjahre erhaltenen, ausgebrauchten Reinigungsmasse (die lufttrockene M. enthält 3,65% Berlinerblau) sprach für die Annahme, dafs ein grofser Teil des HCN die Reiniger, ohne gebunden zu werden, passiert hatte. Um ein Urteil über die Mengen HCN zu gewinnen, die in das Stadtgas übergehen, wurde dieses wiederholt nach dem von NAUSS (J. f. Gasbel. **45**. 953; C. **1903**. I. 265) angegebenen Verf. untersucht. Nach den Resultaten mufste die Cyanaufnahme durch die Reinigungsmasse in verhältnismäfsig vollkommener Weise vor sich gegangen sein. Um volle Sicherheit über die Wirkung der Reinigeranlage zu gewinnen, wurde der Cyangehalt vor und hinter den Reinigern untersucht; die erhaltenen Zahlen bestätigen die auf Grund der Stadtgasunterss. gewonnene Ansicht, dafs die Reiniger bezüglich der Cyanabsorption zufriedenstellend arbeiteten. Im Durchschnitt wurden 92,5% der HCN zurückbehalten. Die erwähnte erstjährige M. hätte aber mehr als 3,65%, etwa 6,3% Blau enthalten müssen. Die angestellte Betriebskontrolle ergab also keine Erklärung. Ob eine Zufuhr von 2% Luft den Rückgang des Blaus bei der Reinigung veranlafst hatte, konnte nicht festgestellt werden, da bei Verss. in dieser Richtung die analytische Methode bei Best. des Cyans hinter den Reinigern versagte.

Über den Verlauf der Cyanbildung während der Destillation hat Vf. gleichfalls Unters. mit englischer Yorkshirekohle (Silkstone) und einer Zwickauer Knorpelkohle angestellt, welche beide unter annähernd gleichen Bedingungen bei Hellrotglut u. Dunkelorangeglut vergast wurden. Wie aus den im Original mitgeteilten Tabellen und graphischen Darstst. ersichtlich, zeigen die Vergasungen im Anwachsen und Zurückgehen des Cyangehaltes unverkennbare Analogien. Bei der englischen Kohle nimmt der Cyangehalt rasch zu u. erreicht bei Hellrotglut kurz nach der zweiten Stunde (329,8 g HCN in 100 cbm) und bei Dunkelorangeglut kurz nach der dritten Stunde (338,5 g HCN pro 100 cbm) seinen Höhepunkt. Ähnliche Verhältnisse zeigt auch die sächsische Kohle. (J. f. Gasbel. **49**. 205—9. 10/3. Bernburg.) POHL.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 1a. Nr. 168401 vom 27/3. 1904. [13/3. 1906].

James Douglas Darling, Philadelphia (V. St. A.), *Verfahren zur Reinigung von Kohlenstaub und zur Trennung des Graphits vom Begleitgestein mittels Öls und Wassers in einem mit einem Sieb ausgestatteten Behälter.* Man hat bereits *Kohlenstaub*, insbesondere *Graphit*, von der Gangart (Quarz, Silikaten, Eisenoxyd) dadurch zu befreien gesucht, dafs man den mit Öl, z. B. Petroleum, angefeuchteten, zerkleinerten Graphit mit W. verrührt, infolgedessen das Gemisch von Öl u. Graphit im

W. aufsteigt, während die zerkleinerte Gangart niedersinkt, wobei sie ein im Behälter horizontal gelagertes Sieb passiert, das bestimmt ist, etwa niedersinkende Öl-Graphitkugeln aufzuhalten, während es die beiden Bestandteile für sich allein mit Leichtigkeit durchlassen würde. Zur schnelleren Aufbereitung des *Rohgraphits* nach diesem Verf. wird nun ein Wasserstrom von oben nach unten durch den mit dem genannten Sieb versehenen Scheidebehälter hindurchgeleitet, während dicht über dem Sieb ein Rührwerk arbeitet, um die M. in innige Berührung mit dem W. zu bringen. Der Wasserstrom führt infolgedessen die Gangart nach unten durch das Sieb hindurch, während der reine Graphit (bezw. die Kohle) und das Öl oberhalb des Siebes durch das Rührwerk in dem W. schwebend erhalten werden, bis sämtliche Gangart durch das Sieb abgeführt ist. Sodann wird die über dem Sieb befindliche, nur noch aus Öl u. reinem Graphit bestehende M. zwecks Abtrennung des letzteren herausgenommen.

Kl. 6e. Nr. 169030 vom 28/9. 1904. [27/3. 1906].

Raymond Combret, Paris, *Verfahren zur Herstellung von gelöstes Calciumphosphat enthaltendem Essig.* Der zur Ernährung und Wiederherstellung der Gesundheit zu verwendende calciumphosphathaltige Essig wird durch Auflösen von *Calciumphosphat* in Essig hergestellt; wird dabei Tricalciumphosphat verwendet, so wird dasselbe vorteilhaft zuvor in das gallertartige Hydrat durch Auflösen des Tricalciumphosphats in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak in der Kälte übergeführt. An Stelle des Triphosphats kann auch das Bi- oder das Monocalciumphosphat oder eine sauere Lsg. von Tri- und Bicalciumphosphat dem *Essig* zugesetzt werden. Durch den bekannten Zusatz freier Phosphorsäure zu Essig soll der diätetische u. s. w. Effekt nicht erreicht werden können.

Kl. 8m. Nr. 168080 vom 27/10. 1904. [1/3. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 166308 vom 13/2. 1904; vgl. I. Zus.-Pat. 167348. S. 982.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von blauen Farbstoffen auf der Faser.* Das Verf. des Hauptpatents wird nun dahin abgeändert, daſs man anstatt der dort verwendeten p-Amino- u. p-Diamino- oder p-Amino-p-oxyderivate der Diphenylaminreihe das *p-Oxydiphenylamin* u. seine Substitutionsprodd. mit Ausnahme der vorgenannten Aminoderivate zur Anwendung bringt. Das Verf. selbst kann in der Weise ausgeführt werden, daſs man die beiden Komponenten entweder gleichzeitig oder nacheinander oder in bereits kondensierter Form als Leukokörper im Färbe- oder Druckwege auf die Faser bringt, trocknet und durch ein Oxydationsmittel den Farbstoff innerhalb der Faser bildet und fixiert. Man gelangt so zu sehr lebhaften blauvioletten Farbstoffen, die auch ohne Tanninbeize sehr gut wasch- u. seifenecht sind. Namentlich der Farbstoff aus *Tetraäthyldiaminobenzhydrol* mit *p-Oxydiphenylamin* zeichnet sich durch vorzügliche Seif- und Sodaechtheit aus. Die Nuancen der neuen Farbstoffe sind wesentlich reiner u. lebhafter als die mit p-Aminodiphenylamin hergestellten und können daher sehr gut zum Nuancieren der nach ersterem Verf. erhältlichen *Marineblaunuancen* dienen.

Kl. 8m. Nr. 168156 vom 28/12. 1904. [1/3. 1906].

The Calico Printers Association, lim., Manchester, *Verfahren zum Bedrucken oder Färben von Baumwolle und anderen pflanzlichen Faserstoffen mit direkt ziehenden oder substantiven Farbstoffen.* Das Verf. bezweckt die Fixierung der direkt ziehenden oder substantiven Farbstoffe auf der Faser mittels unl. Magnesiumverbindungen u. besteht darin, daſs man eine solche, insbesondere *Magnesiumhydroxyd*, entweder vor oder nach dem Bedrucken, bezw. Färben auf der Faser,

die mit einer l. Magnesiumverb., z. B. *Magnesiumsulfat*lsg. getränkt ist, durch Behandeln mit Alkalien (auch Alkalisilikat zur B. von *Magnesiumsilikat*) niederschlägt.

Kl. 8a. Nr. 168113 vom 28/2. 1903. [5/3. 1906].

Max Becke und **A. Beil**, Höchst a/M., *Verfahren, die Aufnahmefähigkeit von Gespinsten aus Wolle für Farbstoffe teilweise zu verändern.* Die aus den Patenten 142115 und 168026 (vgl. S. 1197) bekannten Verf. lassen sich nun auch benutzen, um die Aufnahmefähigkeit der Gespinste nur stellenweise zu verändern, und zwar geschieht dies dadurch, dafs man starke *Schwefelsäure* von 64—66° Bé. auf örtlich begrenzte Stellen dieser Gespinste, Vorgespinste und Gewebe zur Einw. bringt. Die starke Schwefelsäure kann dabei mit indifferenten Verdickungsmitteln, wie fein gefälltes, trockenes Bariumsulfat (Blanc fixe) oder Kaolin, China clay etc. verdickt zur Anwendung gebracht werden. Es ist ohne weiteres klar, dafs mittels des neuen Verf. die mannigfachsten Effekte erzielt werden können.

Kl. 8n. Nr. 168288 vom 8/12. 1904. [2/3. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Aufdruck von Indigo auf pflanzliche Fasern.* Bei dem SCHLIEPERschen Verf. zum Aufdruck von Indigo mittels Glykoselösung finden trotz seiner ausschliefslichen Verwendung immerhin noch Verluste an Farbstoff statt; aufserdem ist das Verfahren verhältnismäfsig teuer. Es hat sich nun ergeben, dafs die Glykoselsg. vorteilhaft durch *Maltose*lsgg., welche z. B. durch Verzuckern von Stärkekleister mit *Malzauszug*, bezw. „*Diastophor*" erhalten wird, ersetzt werden kann.

Kl. 10a. Nr. 168939 vom 28/5. 1904. [22/3. 1906].

Gustav Reininger, Westend b. Berlin, *Verfahren zur Erhöhung der Ausbeute an Ammoniak und Cyanverbindungen in Koksöfen, anderen Entgasungsöfen und in Vergasungsöfen.* Das aus Pat. 150542 bekannte Einbindungsverf. für zu verkokende, schlecht backende Kohlen mittels eines möglichst h. hergestellten Gemisches von Kalk und entwässertem Teer wird nun zur Steigerung der Ausbeute an *Ammoniak* und *Cyan* dadurch verbessert, dafs an Stelle des genannten Gemisches ein heifs hergestelltes Gemenge aus *entwässertem Teer* und technischem *Calciumcyanamid* zum Einbinden der zu verkokenden Kohle verwendet wird.

Kl. 10b. Nr. 169081 vom 23/2. 1904. [22/3. 1906].

Victor Joseph Kuess, Tunis, *Verfahren zum Festmachen von Petroleum oder anderen Mineralölen.* Ein fest eingebundenes Petroleum (*festes Petroleum*) erhält man, wenn man eine Mischung von *Kolophonium* oder einem anderen *Harz der Terpenreihe*, tierischem Fett und *Mineralöl* (Petroleum) nacheinander mit Ätznatron (zwecks Verseifung), Salzsäure (zwecks Verflüssigung der Masse) und wieder mit Ätznatron (zwecks Wiederverseifung) in zum Einwirkenlassen der einzelnen Zusätze auf die ganze Masse ausreichenden Zeitabschnitten und in solchen Mengen, dafs die Masse stets alkalisch bleibt, versetzt. Die fest gewordene Masse wird entweder für sich oder in Mischung mit Sägespänen oder dergleichen nach vorheriger Schmelzung oder Verdünnung mit W. brikettiert.

Kl. 12a. Nr. 168901 vom 12/6. 1904. [21/3. 1906].

Adolf Wultze, Charlottenburg, *Verfahren zum Erwärmen oder Verdampfen von Flüssigkeiten.* Das bekannte Mehrkörpererwärm-, bezw. -verdampfverfahren, bei welchem Wärmemittel u. zu erwärmende oder verdampfende Fl. so gegeneinander geführt werden, dafs das Wärmemittel den App. etwa mit der Ursprungstemperatur der zu erwärmenden Fl. verläfst, während die erwärmte Fl. oder der aus ihr ent-

wickelte Dampf in dem folgenden Körper als Heizmittel dient, wird nun so abgeändert, daſs die Fl. oder der Dampf während des Überganges aus dem einen in den anderen Körper eine Wärmezufuhr erfährt oder überhitzt wird. Dabei kann der im letzten Verdampfungskörper erzeugte Dampf behufs Schaffung eines Kreislaufprozesses und Vermeidung des Verlustes an latenter Wärme in einen vorhergehenden Verdampfungskörper zurückgeführt. Es werden durch dieses Verf. also die natürlichen Wärmeverluste ausgeglichen, u. gewährt dasselbe auſserdem noch wesentliche Vorteile. Denn während bei den bisherigen Mehrkörperverf. wegen der Notwendigkeit, mit absteigendem Temperaturgefälle zu arbeiten, hinsichtlich der Anzahl der Einzelkörper, in denen ein gewisser Temperaturabstand zwischen Heizdampf und Heizgut gewahrt werden muſs, Beschränkungen geboten sind, steht es bei dem vorliegenden Verf. frei, die in das Apparatensystem erstmalig eingeführte Wärme, soweit sie nicht etwa durch Strahlung nach auſsen verloren geht, auf eine beliebige Anzahl von App. zu übertragen. Eine weitere Folge der immer wieder auf die ursprüngliche Wirksamkeit gebrachten Wärme ist die Möglichkeit zur Durchführung der oben bereits erwähnten kreisförmigen Aufstellung der Heizkörper, wodurch man des den bekannten Mehrkörperapp. anhaftenden Nachteiles überhoben wird, den aus dem letzten Körper entweichenden Dampf mittels Kondensatoren niederzuschlagen u. dadurch der in ihm steckenden latenten Wärme zu berauben.

Kl. 12d. Nr. 168034 vom 1/12. 1904. [8/3. 1906].

Giuseppe Banfi, Mailand, *Verfahren zur Herstellung gereinigter Tier-, bezw. Knochenkohle mittels einer Säure.* Zur Herst. gereinigter Tier-, bezw. Knochenkohle wird *gasförmige, schweflige S.* auf gewöhnliche, zerkleinerte Knochenkohle in Ggw. von W. unter schwachem Druck zur Einw. gebracht, um das vorhandene Calciumcarbonat und Calciumphosphat in lösliche und somit entfernbare Kalksalze zu verwandeln. Zu diesem Zweck eignet sich besonders solche schweflige S., welche durch Verbrennen von Schwefel oder auch Pyriten in einem Luftstrom gewonnen wird, weil diese Gasmischung auſser der schwefligen S. eine gewisse Menge freien Sauerstoff und eine groſse Menge Stickstoff enthält, welche Gase das erwähnte Bewegen oder Durchrühren der M. begünstigen und folglich die Berührung der schwefligen S. mit der in W. getauchten Tierkohle inniger gestalten. Die durch Filtration von der dann noch auszuwaschenden Kohle abgetrennte Fl., in welcher das Calciumbisulfit und Monocalciumphosphat vorhanden sind, wird allmählich zum Sieden erhitzt, wodurch Fällung von Calciumphosphat mit einer gewissen Menge Calciumsulfit stattfindet. Gleichzeitig entwickelt sich gasförmige, schweflige S., welche aufgefangen und wieder verwendet oder in anderer Weise verwertet werden kann. Das erhaltene Calciumphosphat dient als Düngemittel oder für andere Zwecke, für welche es mit Schwefelsäure behandelt werden kann, um das Sulfit zu zersetzen, indem schweflige S. in Freiheit gesetzt wird. Auch kann es nach einem neuerdings vorgeschlagenen Verf. mit Monocalciumphosphatlsg. behandelt werden.

Kl. 12e. Nr. 168344 vom 3/9. 1904. [3/3. 1906].

Société anonyme métallurgique „Procédés de Laval", Brüssel, *Verfahren, Rauch oder fein verteilten Staub enthaltendes Gas unter Verwendung von gepulvertem Material zu reinigen.* Man hat schon verschiedentlich versucht, Rauch oder fein verteilten Staub durch Kohlenpulverschichten aus Gasen abzuscheiden, ohne jedoch einen kontinuierlichen und sicheren Betrieb zu erzielen. Dies soll nun dadurch erreicht werden, daſs das gepulverte Material während des Durchganges des Rauches durch dasselbe kräftig gepeitscht wird, wodurch die Verstopfung der Kohlenpulverschicht ausgeschlossen wird, indem die Pulverteilchen fortlaufend in schwebender

Bewegung gehalten werden. Der Abstand derselben voneinander, d. h. die Dicke der Schicht, kann durch Einfüllen, bezw. Entnahme von Kohlenpulver reguliert werden. Das Peitschen wird zweckmäfsig mit Hilfe von rotierenden Stäbchen herbeigeführt, welche das in einem Behälter befindliche gepulverte Material derart bearbeiten, dafs es energisch herumgeworfen wird, so dafs es den ganzen freien Querschnitt des Cylinders füllt.

Kl. 12h. Nr. 168601 vom 8/6. 1904. [24/3. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Verminderung der Phasenverschiebung im Stromkreise bei der Behandlung von Gasen mit elektrischen Flammenbögen.* Der zur Regelung der Stromstärke von Flammenbögen erzeugenden Wechsel- oder pulsierenden Gleichströmen erforderliche hohe induktive Widerstand wird bisher in Form einer Drosselspule verwendet; die letztere hat jedoch den Übelstand, dafs der OHMsche Widerstand sehr klein im Verhältnis zum scheinbaren, induktiven Widerstand ist; hierdurch verhütet sie zwar das Auftreten ungewünscht starker Ströme im Flammenbogen, verursacht aber gleichzeitig eine sehr grofse Phasenverschiebung, wodurch der Leistungsfaktor des Stromkreises auf einen sehr kleinen Wert herabgedrückt wird. Es findet infolge dessen eine sehr ungünstige Ausnutzung der maschinellen Anlage statt. Man kann nun den Leitungsfaktor ganz wesentlich vergröfsern, wenn man anstatt Drosselspulen *Transformatoren* benutzt. Hierbei sollen die in den sekundären Wicklungen induzierten Ströme ebenso wie die primären Ströme zur Speisung von Flammenbögen dienen. Transformatoren haben bereits in der Beleuchtungstechnik eine Anwendung gefunden, u. zwar in der speziellen Anordnung, dafs der primäre Kreis zur Betätigung des Reguliermechanismus dient, während der sekundäre Kreis den Lichtbogen der Lampe speist (amer. Patent 677605). Hierbei ist aber im primären Stromkreis kein Lichtbogen. Von diesem Verf. unterscheidet sich das vorliegende dadurch, dafs sowohl im primären, wie im sekundären Stromkreis Flammenbögen sind, und ferner dadurch, dafs es sich nicht auf zur Beleuchtung dienende Bogenlampen, sondern auf Flammenbögen zur Ausführung von Gasreaktionen bezieht. Zur Herabminderung der Phasenverschiebung ist ein in beiden Kreisen z. B. mit Flammenbogen belasteter Transformator gegenüber der früheren Anwendung einer Drosselspule insofern vorteilhafter, weil die primären u. sekundären Ströme u. Spannungen beinahe in Phase, aber in einander entgegengesetzter Richtung tätig sind. Der effektive, energieverzehrende Widerstand des speisenden Stromkreises wird hierdurch gröfser, u. die gegenelektromotorische Kraft (Selbstinduktion) und somit der Phasenverschiebungswinkel kleiner.

Kl. 12i. Nr. 168450 vom 1/9. 1904. [6/3. 1906].

Max Binsfeld, Köln-Ehrenfeld, *Verfahren zur Darstellung von Nitrit.* Die Darst. von Nitrit aus einer mit $^1/_{10}$ ihres Volumens Ammoniak versetzten konz. Salpeterlsg. durch Eintragen von Zinkstaub leidet an manchen Übelständen, deren gröfster die nebenher laufende B. von Kalihydrat und Stickgas ist. Diese wird nun vermieden, wenn man an Stelle eines der Salpeterlsg. zuzusetzenden geringen Quantums Ammoniak umgekehrt einer grofsen Menge des letzteren ein geringeres Quantum nicht zu konz. Salpeterlsg. zusetzt.

Kl. 12i. Nr. 168870 vom 6/9. 1904. [15/3. 1906].

Société anonyme métallurgique „Procédés de Laval", Brüssel, *Verfahren zur Verdichtung von Schwefeldämpfen mittels einer Flüssigkeit.* Zur Verdichtung von Schwefeldämpfen, welche unter Umständen mit einem anderen Gase oder anderen Dämpfen gemischt sind, werden dieselben durch einen durch heftiges

Peitschen von fl. Schwefel erzeugten Schwefelregen hindurchgeleitet; dabei wird der fl. Schwefel konstant auf der Schmelztemperatur mittels einer h. Salzlsg., welche um den den Schwefel enthaltenden Behälter zirkuliert, erhalten. Während des Durchströmens der Schwefeldämpfe durch den Schwefelregen findet ihre Verdichtung statt, während die ihnen beigemengten anderen Dämpfe und Gase, welche nicht verdichtet werden, aus dem Schwefelbehälter entweichen.

Kl. 12k. Nr. 169032 vom 19/10. 1904. [19/3. 1906].

Hermann Charles Woltereck, London, *Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoff durch Einwirkung von Ammoniak auf Holzkohle.* Das neue Verf. benutzt einen gewöhnlichen Gasgenerator und *Luft* als *Verdünnungsmittel* des Ammoniaks. Der Generator wird mit Holzkohle gefüllt und durch Einblasen von Luft betrieben, bis die im unteren Teile des Generators befindliche Kohle in starkes Glühen gekommen ist. Sodann wird ein Gemisch von Ammoniakgas und Luft unterhalb des Rostes eingeführt, oder besser noch, das Ammoniak wird etwas oberhalb der Zone der gröfsten Hitze in den Generator eingeleitet, wobei sich Cyanwasserstoff in reichlicher Menge bildet. Wesentlich ist hierbei, dafs die Temperatur des Kohlenstoffs an demjenigen Punkte, wo er mit Ammoniak in Berührung kommt, hoch genug ist, um alles sekundär, also bei der Rk. gebildete W. wieder zu zersetzen und die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu reduzieren, da Kohlensäure in gewissem Grade die B. von Cyanwasserstoff verhindert, indem die B. von zwischen Ammoniumcarbonat und Harnstoff belegenen Zwischenprodd. befördert wird. Auch das gebildete W. hat das Bestreben, den gebildeten Cyanwasserstoff zu zersetzen, weshalb man es so schnell wie möglich durch den glühenden Kohlenstoff zu Wasserstoff reduzieren mufs. Während bei allen bekannten Verff. der B. von Cyanwasserstoff aus Ammoniak und Kohlenstoff eine Erhitzung von aufsen stattfinden mufs, die infolge der für die Rk. notwendigen sehr hohen Temperaturen grofse Kosten verursacht, ist hier jede Erhitzung von aufsen vermieden, indem die für die Rk. notwendige atmosphärische Luft gleichzeitig die Kohle im Innern des Generators verbrennt und hierdurch die notwendige Reaktionstemperatur erzeugt, so dafs keine Extrakosten für die Herbeiführung der Rk. entstehen. Die für den Generator benutzte Luft wird vorteilhaft zu einer hohen Temperatur vorgewärmt, wodurch sich der Verbrauch an Kohlenstoff sehr verringert. In gleicher Weise ist es von Vorteil, das Ammoniakgas vor Eintritt in den Ofen zu erhitzen und dasselbe mittels einer Anzahl kleiner, um die Ofenwandung herum angeordneter Röhren einzuführen und zu verteilen.

Kl. 12k. Nr. 169292 vom 25/12. 1904. [27/3. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 155806 vom 5/6. 1903; vgl. C. **1904**. II. 1525.)

Administration der Minen von Buchsweiler, Buchsweiler i. E., *Verfahren zur Gewinnung von Ferrocyannatrium aus einer Ferrocyancalciumlösung.* Zur Abscheidung des Ferrocyannatriums bei dem Verf. des Hauptpatents wird nun wie folgt verfahren: Die mit der entsprechenden Menge Chlornatrium versetzte Ferrocyancalciumlsg. wird unter gewöhnlichem Druck so lange eingedampft, bis sie beginnt, das Doppelsalz Ferrocyannatriumcalcium auszuscheiden; alsdann wird mit dem Konzentrieren unter Benutzung eines Vakuums fortgefahren, aber bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur. Hierbei löst sich das bereits ausgefällte Doppelsalz *Ferrocyannatriumcalcium* wieder auf, und entsteht nebenbei auch eine weit konzentriertere Lsg. von Ferrocyannatrium, da das Doppelsalz nur bei niederer Temperatur in Lsg. bleibt, dagegen bei höherer Temperatur ausfällt. Das bei niederer Temperatur in Lsg. gehaltene Doppelsalz hat dabei das Bestreben, sich in Ferrocyannatrium u. Ferrocyancalcium umzusetzen, die löslicher sind als das Doppelsalz selbst;

hieraus ergibt sich, dafs, wie oben bemerkt, eine weit konz. Lsg. von Ferrocyannatrium in den im Vakuum behandelten Laugen sich vorfindet. Ist die Operation so weit gediehen, so wird die Lauge abgelassen u. abgekühlt; aus ihr scheidet sich alsdann Ferrocyannatrium in erheblicher Menge und in schönen grofsen Kristallen ab. Die restierende Mutterlauge wird wieder im Vakuum bei einer Temperatur von etwa 60° eingedampft und zwar so lange, bis sie einen solchen Konzentrationsgrad angenommen hat, dafs sie auch bei der erwähnten niedrigeren Temperatur anfängt, Doppelsalze in fester Form auszuscheiden. Alsdann wird sie wieder abgelassen, durch Dekantieren vom ausgeschiedenen Doppelsalz getrennt und dann abgekühlt. Es findet hierdurch eine weitere Abscheidung von Ferrocyannatrium in schönen Kristallen statt. Die nunmehr verbleibende Lauge wird alsdann auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher sich das noch in der Lauge vorhandene Ferrocyan als Doppelsalz ausscheidet. Die jetzt wertlos gewordene Mutterlauge von Chlorcalcium wird abgelassen, und das durch die oben angegebenen Operationen gewonnene Doppelsalz wird unter Zusatz von Chlornatrium zu einer konz. Lauge mit W. in der Wärme aufgelöst. Die Temperatur ist so zu halten, dafs sie nicht über den Grad hinausgeht, ungefähr 60—70°, welcher die höchstmögliche Konzentration der Lauge gestattet. Die Überschreitung einer gewissen Temperatur führt nämlich bei den in Frage kommenden Substanzen zu einer erneuten Abscheidung des Doppelsalzes. Die so erhaltene Lauge wird abgekühlt und Ferrocyannatrium in schönen Kristallen gewonnen. Die Mutterlauge kann nochmals zur Auflösung einer neuen Menge Doppelsalz verwendet werden, kehrt dann aber wegen ihres hohen Gehaltes an Chlorcalcium mit der Rohlauge in den Gesamtprozefs zurück. — Man kann das Verf. aber auch in der Weise ausführen, dafs man alles Ferrocyannatrium in Form des genannten Doppelsalzes gewinnt und dieses wie zuletzt beschrieben auf Ferrocyannatrium verarbeitet.

Kl. 12ₙ. Nr. 169193 vom 31/3. 1904. [22/3. 1906].

Robert Schmitz, Basel, *Verfahren zur Wiedergewinnung der in den Abwässern von Seidenfärbereien enthaltenen Zinnverbindungen.* Um aus den genannten Abwässern die Zinnverbb. ohne Beigabe von Chemikalien (Kalkmilch) abzuscheiden, werden die Abwässer mit sehr viel W. vermischt und in lebhafte Bewegung versetzt, worauf die Flüssigkeit zwecks mechanischer Trennung der ausgeschiedenen Zinnverbb. vom W. in ein Ablagerungsgefäfs bekannter Art mit vertikaler Scheidewand und konischem Boden derart geleitet wird, dafs sie durch ein durchlochtes Gefäfs unterhalb des Oberspiegels des Ablagerungsgefäfses in ruhigem, nicht aufwirbelndem und gleichmäfsigem Strome in dasselbe eintritt. Dabei wird zur heftigen Bewegung des aus dem Sammelbehälter gezogenen Abwassers zwecks chemischer Ausfällung der Zinnverbb. und zu dessen gleichzeitiger Beförderung zum Ablagerungsgefäfs eine Zentrifugalpumpe verwendet.

Kl. 12q. Nr. 168115 vom 12/6. 1904. [28/2. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158077 vom 4/12. 1902; vergl. frühere Zus.-Patt. 158100, 158101, 160789, 160815 u. 163239; vgl. C. **1905**. II. 999.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von p-Dioxydiphenyl-p-naphtylendiamin.* Wird bei dem Verf. des Hauptpat. u. der Zusätze 158101 u. 160789 das Erhitzen des 1,4-Naphtylendiamins mit dem p-Aminophenol nur so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Schmelze sich in verd. Natronlauge mit blauer Farbe l., d. h. ehe das Trioxyphenylrosindulin gebildet ist, so enthält die Schmelze ein *p-Dioxydiphenyl-p-naphtylendiamin*, welches aus der mit Salzsäure versetzten u. mit W. verd. Schmelze als blaue Kristallnadeln ausfällt, die behufs Reinigung nach dem Auswaschen mit W. in verd. Natronlauge gel. und durch Salz-

säure wieder ausgefällt werden. Man erhält das Prod. alsdann in Form blauer, glänzender Kristallnadeln, die in verd. Natronlauge ll. mit blauer Farbe sind. In W., ebenso auch in Ä. und Bzl. ist die Verb. unl.; in konz. Schwefelsäure l. sie sich mit blauer Farbe auf; als Farbstoff kommt sie nicht in Betracht. Wird das p-Dioxydiphenyl-p-naphtylendiamin mit p-Aminophenol unter Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. Nitrosophenol, erhitzt, so geht es in das Trioxyphenylrosindulin über, wie es unmittelbar nach dem Verf. des Hauptpatens erhalten werden kann. Das vorliegende Verf. ermöglicht daher die Darst. des Polyoxyrosindulins in zwei getrennten Operationen.

Kl. 12q. Nr. 169358 vom 16/2. 1905. [27/3. 1906].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salzen des Phenylglycins.* Bei der Darst. des Phenylglycins aus Anilin und Chloressigsäure wurde bisher das Reaktionsgemisch alkal. gemacht, das überschüssige Anilin mit Dampf abdestilliert, die alkal. Lsg. des Glycins von gleichzeitig gebildetem Anilid getrennt und schliefslich das Phenylglycin durch S. in Freiheit gesetzt und ausgefällt. Da das Glycin in W. zll. ist, ist es hierbei nicht zu vermeiden, dafs nicht unbeträchtliche Mengen desselben in der Mutterlauge zurückbleiben, die man durch weiteres Eindampfen und Ausziehen mittels Äther gewann. Diese immerhin umständlichen Operationen lassen sich bei der bisherigen Arbeitsweise nicht umgehen, da ein direktes Eindampfen der alkal. Lsg. des Phenylglycins nach dem Abdestillieren des Anilins u. der Trennung vom Anilid nicht zum Ziele führte. Die Lsgg. enthalten nämlich die gesamte Menge des der Chloressigsäure entstammenden Chlors als Chlormetall, und es resultiert daher beim Eindampfen ein Gemisch von Phenylglycinalkali und Chloralkali, welches z. B. für die Indigodarst. technisch nur schlecht verwendbar ist. Schliefslich bedarf es noch einer gesonderten Aufarbeitung, wenn man auch das, wie oben erwähnt, stets gleichzeitig entstehende Anilid nicht verloren geben, sondern ebenfalls noch in Glycin umwandeln will. Es hat sich nun gezeigt, dafs die Darst. der *Salze des Phenylglycins* in einfacher und technisch aufserordentlich rationeller Weise mit guter Ausbeute gelingt, wenn man zunächst das gesamte entstandene Phenylglycin in sein Anilid überführt, dasselbe abscheidet und alsdann verseift.

Man verfährt hierbei z. B. derart, dafs man das in üblicher Weise aus überschüssigem Anilin und Chloressigsäure mit oder ohne Zusatz von W. erhaltene Reaktionsgemisch einige Zeit zweckmäfsig im Vakuum erhitzt, solange noch W. fortgeht, dann mit Alkali versetzt und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abdestilliert. Man filtriert hierauf das gebildete Anilid, welches in k. W. so gut wie unl. ist, ab u. entfernt hierdurch die sämtlichen anorganischen Beimischungen. Das Anilid läfst sich schliefslich schon mit 1 Mol. Alkali verseifen, so dafs man beim Eindampfen direkt reines Phenylglycinalkali erhalten kann.

Kl. 12q. Nr. 168408 vom 1/7. 1905. [6/3. 1906].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Wismutdisalicylat.* Verss. über die B. von Wismutsalicylaten ergaben, dafs das Wismuttrisalicylat, $Bi(O\cdot OC\cdot C_6H_4OH)_3$, überhaupt nicht existenzfähig ist, dafs es aber gelingt, aufser dem bereits bekannten Monosalicylat und $1^1/_2$-fachem Salicylat auch ein Disalicylat herzustellen. Bei der Umsetzung zwischen den normalen Wismutsalzen der Mineralsäuren, z. B. Wismutnitrat und salicylsaurem Natrium, entsteht nämlich nicht das zu erwartende Wismuttrisalicylat, sondern infolge der offenbaren Existenzunfähigkeit dieses Salzes ein Gemisch von Wismutdisalicylat mit freier Salicylsäure, aus welchem man das Wismutdisalicylat in reinem Zustand gewinnen kann, wenn man die Salicylsäure durch Extraktion

mit indifferenten Lösungsmitteln in der Kälte oder durch vorsichtiges Neutralisieren weglöst. Versucht man aber, die Salicylsäure durch Auskochen mit W. zu entfernen, so erhält man als Endprod. nicht das Wismutdisalicylat, sondern das Wismutmonosalicylat. Das so erhaltene *Wismutdisalicylat* ist ein weißes, nahezu geschmackloses Pulver, welches auf 1 Atom Wismut 2 Mol. Salicylsäure enthält, entsprechend der Formel:

$$OH{-}Bi{<}^{O\cdot OC\cdot C_6H_4OH}_{O\cdot OC\cdot C_6H_4OH} \quad \text{oder:} \quad O{<}^{Bi<^{O\cdot OC\cdot C_6H_4OH}_{O\cdot OC\cdot C_6H_4OH}}_{Bi<^{O\cdot OC\cdot C_6H_4OH}_{O\cdot OC\cdot C_6H_4OH}}.$$

Ein mit k. W. hergestellter Auszug reagiert neutral; das Präparat enthält also keine freie Salicylsäure. Auch durch k. A. oder Ä. wird dem Salz Salicylsäure nicht entzogen. Beim Kochen mit W. oder beim Behandeln mit h., wasserhaltigem A. spaltet das Salz, wie bereits erwähnt, die Hälfte seiner Salicylsäure ab unter B. des bekannten Wismutmonosalicylats. Für die therapeutische Anwendung hat das neue Salz besonders zwei Vorteile: den höheren Salicylsäuregehalt und die außerordentlich leichte Abspaltbarkeit der Hälfte seiner Salicylsäure.

Kl. 12q. Nr. 168824 vom 30/8. 1904. [16/3. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 167458 vom 18/8. 1904; vgl. S. 1067.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 1-Chlor-2-naphtol.* Das Verf. besteht darin, daß man in dem Verf. des Hauptpat. das α-Naphtol durch *β-Naphtol* ersetzt; man erhält dann das 1-Chlor-2-naphtol mit seinen bekannten Eigenschaften in ausgezeichneter Reinheit.

Kl. 12q. Nr. 169247 vom 27/1. 1905. [24/3. 1906].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel (Schweiz), *Verfahren zur Darstellung von Benzoylsalicylsäure.* Die wirkliche Benzoylsalicylsäure, $C_6H_4{<}^{O\cdot CO\cdot C_6H_5}_{COOH}$, ist bisher nicht dargestellt (vgl. Ann. d. Ch. **87**. [1883] 161 u. **290**. [1896] 164 u. J. f. pr. Chem. N. F. **47**. [1893] 243); dieselbe, bezw. ihr Natriumsalz wird nun erhalten, wenn man *Dinatriumsalicylat* mit der molekularen Menge oder einem geringen Überschuß von durch Bzn., Ä. oder dergl. verd. *Benzoylchlorid* behandelt und aus dem erhaltenen benzoylsalicylsauren Natrium die freie S. zweckmäßig mit Essigsäure abscheidet. Die *Benzoylsalicylsäure* ist in k. W. fast unl., wl. in h. W., ll. dagegen in Ä., A., Chlf., nicht aber in Bzn. (Petroleumbenzin). Die aus A. kristallisierte S. schm. bei 132°. Sie gibt in ihrer wss.-weingeistigen Lsg. keine Salicylsäurerk., wird aber beim Kochen mit Alkalien rasch in Salicylsäure und Benzoesäure gespalten, wobei erstere durch Eisenchlorid nachweisbar ist. — Die neue S. soll therapeutischen Zwecken dienen.

Kl. 12q. Nr. 169357 vom 9/11. 1904. [27/3. 1906].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung der Aminophenylätherşulfosäure* ($NH_2 : SO_3H : O\cdot C_2H_5 = 1 : 2 : 4$). Wird p-Aminophenyläther in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung langsam auf 80—100° erwärmt, so wird eine Sulfosäure gebildet, welche die Sulfogruppe in dem nicht amidierten Kern enthält. Die aus dieser Sulfosäure durch Diazotieren und Kuppeln mit den üblichen Komponenten erhaltenen Farbstoffe eignen sich nicht zur Darstellung von Lacken. Im Gegensatz hierzu wird nun eine als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Lackfarbstoffen sehr wertvolle Sulfosäure dieses Äthers erhalten, wenn man das saure Sulfat des p-Aminophenyläthers bei 180° dem „Backprozeß“ unterwirft, wobei die Sulfogruppe in denselben Kern

eintritt, in welchem die Aminogruppe sich befindet. Die so erhaltene *Aminophenyläthersulfosäure*, $NH_2 : SO_3H : O \cdot C_2H_5 = 1:2:4$, unterscheidet sich von der oben erwähnten isomeren dadurch, daſs schon ihr Natriumsalz eine weit geringere Löslichkeit besitzt, während die freien Sulfosäuren ungefähr gleich wl. in W. sind. Das Calcium- und besonders das Bariumsalz sind swl.; besonders charakteristisch ist das Kupfersalz, welches selbst aus sehr verd. Lsgg. des Natrium- oder Calciumsalzes in gelblichgrünen Flocken gefällt wird. Die neue Sulfosäure läſst sich glatt diazotieren, wenn man ihr Natriumsalz mit einer wss. Lsg. der berechneten Menge Natriumnitrit vermischt und diese Mischung in verd. Salzsäure unter Kühlung einlaufen läſst.

Kl. 16. Nr. 168396 vom 14/6. 1903. [17/3. 1906].

Walter Mathesius, Hörde i. W., *Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus Phosphoriten oder Mineralphosphaten.* Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daſs man die in bekannter Weise durch Herunterschmelzen von *Phosphoriten*, *Apatiten* oder anderen *Mineralphosphaten im Ofen* unter Kalkzuschlag bis zur Tetrabasizität erhaltene Art *Thomasschlacke* gemäſs dem Verf. nach Pat. 137345 einem Dämpfprozeſs mittels gespannten Wasserdampfes im geschlossenen Dampfkessel bis zum Zerfall in ein trockenes Pulver unterwirft. Hierbei muſs dafür gesorgt werden, daſs das entstehende Kondensw. nicht von diesem Pulver aufgesaugt werden kann, was schon bei der Aufschichtung in einem Schlackenwagen ohne weiteres herbeigeführt wird, indem das etwa an der Kesselwandung entstehende Kondensw. nicht zu dem Inhalte der Wagen gelangt. Die Dämpfung dauert je nach der Art der Schlacke 3—4 Stdn. bei einem Atmosphärendruck von 3—12 Atm., je nach der Zus. der Schlacke. Auch nichtgespannter Wasserdampf, also Abdampf, kann benutzt werden, wenn man die Basizität der Schlacken durch Überschuſs an Kalk so hoch steigert, daſs auch bei niedrig gespanntem Wasserdampf dieser Zerfall eintritt, eine Behandlung, die ohne weiteres durch Vers. feststellbar ist.

Bibliographie.

Abraham, M., u. **Föppl, A.**, Theorie der Elektrizität. Band II: Elektromagnetische Theorie der Strahlung, von M. ABRAHAM. Leipzig 1905. gr. 8. X u. 404 SS. mit 5 Figuren. Leinenband. Mark 10.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände (Band I in 2. Auflage), 1904—1905. 461 und 414 SS. mit 16 Figuren. Leinenband. Mark 22.

Böhm, C. R., Das Gasglühlicht, seine Geschichte, Herstellung und Anwendung. Leipzig 1905. gr. 8. XXII und 656 SS. mit 379 Figuren. Mark 14.

Bruner, L., Pojecia i teorye chemii. (Notions et théories de la Chimie.) Varsovie 1904. 8. 242 pg. Mark 5.

Christensen, O. T., Grundtraek af den organiske Kemi. 4. udgave. Kjöbenhavn 1905. 8. 272 pg. mit Figuren. Mark 5,20.

Deutsch, J., Essai sur une nouvelle méthode pour la détermination du poids atomique du Chlore. Genève 1905. 8. 105 pg. Mark 3.

Dilthey, W., Metalloide als Centralatome positiver Ionen. Zürich 1904. 8. 118 SS. Mark 3.

Dressel, L., Elementares Lehrbuch der Physik nach den neuesten Anschauungen. 3., umgearbeitete und vermehrte Auflage. 2 Bände. Freiburg 1905. gr. 8. XXV und 1053 SS. mit 655 Figuren. Mark 16.

Schluſs der Redaktion: den 26. März 1906.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum **ermässigten Preise von 9 Mark** (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gr.-8 von 678 S. mit 85 Abbild. im Text u. 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[68] **BERLIN SW. 19,** Leipzigerstr. 56.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- u. Auslande. Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer Eigenschaften und ihrer Bedeutung.

77 Seiten. gr. 8. 1896.

Preis 2 Mark.

R. Friedländer & Sohn, Berlin.

In unserem Kommissions-Verlag ist soeben erschienen:

Die neue Lösungs- und elektrochemische Theorie.

Experimentelle Widerlegung der **herrschenden** „Elektrolytisch. Dissociationstheorie" vom Standpunkte der Problemtheorie.

Der neuen konstanten Valenzlehre Schlufssteinlegung

von

Ludwig Zeschko,

Verf. von „Neue chemische Theorie".

I.

35 Seiten in 8. Preis 1 Mark.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstrasse 11,

offerieren in gut erhaltenen Exemplaren zu beistehenden Preisen:

Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1886—90. geb. ℳ 20.—
— dasselbe. 3. Aufl. 4 Bde. 1893—1900. Hfzbde. (208 ℳ.) ℳ 170.—
Berichte d. Deutschen Chem. Gesellsch. Jahrg. 1—32. 1868—99, m. 3 Generalregistern. geb. Originaldruck. ℳ 900.—
Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie. 2 Bde. 1903. geb. (40 ℳ.) ℳ 34.—
Dammer's Handbuch d. chem. Technologie. 5 Bde. Hfz. (112 ℳ.) ℳ 86.—
Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie. 6. Aufl. v. Naumann, Jörgensen u. a. 3 Bde. in 6 Thln. m. Reg. 1874—97. Vollständiges Expl. Selten. ℳ 60.—
Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. Neueste Aufl. v. Michaelis-Horstmann u. a. 5 Bde. in 11 Abt. 1879—98. Hfzbde. (211 ℳ.) ℳ 110.—
Ladenburg's Handwörterb. d. Chemie. 13 Bde. m. Reg. 1883—96. (250 ℳ.) ℳ 105.—
— dasselbe geb. in Hfzbdn. ℳ 118.—
Mayer, A., Agrikulturchemie. 5. Aufl. 3 Bde. 1902. ℳ 22.—
Muspratt's Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. 3. Aufl. 7 Bde. 4°. 1881. (Ldpr. 260 ℳ). Hfzbde. Schönes Exemplar. ℳ 40.—
— Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—8. 1887—1905. Hfzbde. (335 ℳ.) ℳ 240.—
Roscoe-Schorlemmer, Anorganische Chemie. 2. Aufl. 2 Bde. (50 ℳ.). ℳ 10.—
— Organ. Chemie, fortges. v. Brühl. 7 Bde. m. Reg. (154 ℳ.) Hfzbde. u. br. ℳ 100.—

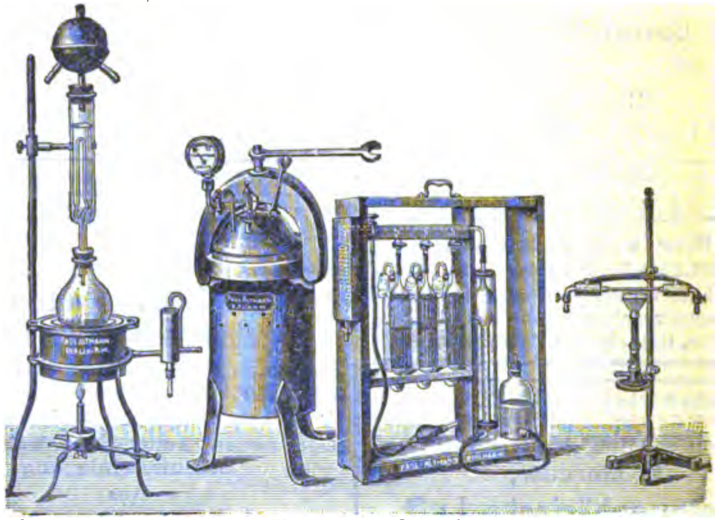
Vorrätig bei **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin,** NW., Karlstr. 11.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei



[83]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Monteur und Kupferschmied, [104]
26 Jahre. In Eisen- u. Kupfer-Rohrarbeiten, sowie im Aufstell. u. Inbetriebsetzen v. Apparaten, sowie aller vorkomm. Schlosserarbeiten bewandert, z. Zt. in ungekünd. Stellung in gr. chem. Fabrik, wünscht sich per 1. Juni zu veränd. (auch Ausland). Gefl. Off. unt. **X. Z. 197** bef. **Pozsonyi & Berger, Berlin S.W. 12,** Kochstr. 3.

Platin-Ankauf.

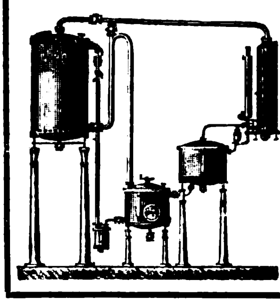
Platinabfälle, Crapons u. s. w.
Gr. M. 2,70, sofortige Kasse.
H. Mittrup,
[94] **Düsseldorf,** Kaiser Wilhelmstr. 27.

Carl Postranecky, Dresden-Löbtau.

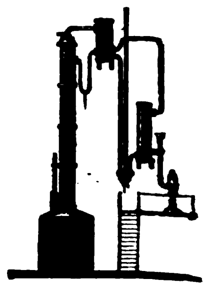
Apparate- und Maschinenbauanstalt, Kupferschmiede – Kesselschmiede.

Apparate [105]

für die chemische Gross- und Klein-Industrie.



Extraktions-Apparate
für Laugen,
fast ohne Lösungsmittelverlust arbeitend,
D. R.-Pat.
Vakuum-Apparate.
Verdampf-Apparate.
Extrakteure für alle Zwecke.
Rektifizier-Apparate etc. etc.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 16. 1906. Bd. 1.
S. 1309—1388. 18. April.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. Abderhalden in Berlin. — Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. I. Bloch in Steglitz. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. F. Etzold in Leipzig. — Dr. F. Hahn in Berlin. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. J. Helle in Charlottenburg. — Dr. K. Henle in New York. — Dr. F. Hönigsberger in Erkner b/Berlin. — Dr. R. Leimbach in Karlsruhe. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. F. Mach in Marburg. — Dr. A. Meusser in Charlottenburg. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Proskauer in Charlottenburg. — Dr. P. Rona in Berlin. — Prof. Dr. W. A. Roth in Greifswald. — Dr. Roth in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. O. Sackur in Breslau. — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Biebrich a. Rh. — Dr. R. Woy in Breslau. — Dr. J. von Zawidzki in Riga.

Kommissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Organische Chemie.

Physiologische Chemie.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 16. 18. April.

Apparate.

J. A. Cordier, *Über einige Verwendungen des Autoklaven.* Vf. beschreibt die Umwandlung eines Autoklaven in einen Vakuumdestillationsapp. Erforderlich ist, daſs der Deckel des Autoklaven eine genügend weite Öffnung besitzt, in die man nach Belieben zwei gleich groſse Verbindungsstücke einsetzt. Das eine derselben trägt den bei der Sterilisation mittels gespannter Dämpfe gebräuchlichen Umstellhahn, das andere ein Rohr, welches, ohne eine Verengerung aufzuweisen, mit einem gutwirkenden Kühler in Verb. steht. Der Druckmesser wird durch einen Vakuummesser ersetzt. 3 Figuren im Text erläutern die Konstruktion. (Bull. des Sciences Pharmacol. **13**. 81—83. Febr. Mikrobiolog. Lab. der Marne.) DÜSTERBEHN.

W. Biegon von Czudnochowski, *Einiges über den Gebrauch abgekürzter Quecksilberluftpumpen Sprengelschen Systems, besonders der Pumpe mit Spiralfallrohr von M. Stuhl.* Vf. bespricht die in der letzten Zeit vorgeschlagenen Pumpen und Pumpenkombinationen und empfiehlt die näher beschriebene Spiralfallrohrpumpe in Kombination mit einer gewöhnlichen Stiefelluftpumpe. (Ber. Dtsch. phys. Ges. **4**. 87—90. 15/3. 1906. [3/11.* 1905.] Berlin NW.) W. A. ROTH-Berlin.

Karl T. Fischer, *Die neue Rotationsölpumpe der Siemens-Schuckertwerke.* Kurzes Ref. nach Physikalische Ztschr. **6**. 868 s. S. 205. Statt der kleineren Ölpumpe kann man als „Vorpumpe" auch eine gut arbeitende Wasserstrahlpumpe benutzen. 0,015—0,02 mm ist bei Zimmertemperatur der Dampfdruck aller gebräuchlicher Pumpenölsorten. Vf. gibt ausführliche Tabellen und Berechnungen über die Arbeitsleistung der Pumpe. Er beschreibt Vorlesungsexperimente (Wrkg. des Evakuierens auf die Entladung in einem groſsen Geiſslerrohr; Erstarren von Stickstoff). (Z. f. phys.-chem. Unterr. **19**. 73—80. März. 1906. [27/12. 1905.] München.) W. A. ROTH-Berlin.

Frank R. Eldred, *Ein Perkolator für die Untersuchung von Drogen.* Vf. beschreibt einen kleinen Perkolator von ca. 100 ccm Fassungsvermögen, der dazu bestimmt ist, Drogen zu macerieren und dann zu extrahieren, ohne daſs es erforderlich ist, die feuchte Droge aus einem Gefäſs in ein anderes zu übertragen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 187—88. Febr. Indianapolis. Analyt. Lab. of ELI LILLY & Co.) ALEXANDER.

F. M. Williams, *Eine modifizierte Westphalsche Wage für feste Substanzen und Flüssigkeiten.* Die beschriebene Modifikation der WESTPHALschen Wage ist für die Best. der Dichten solcher Substanzen konstruiert worden, die durch W. verändert werden, und zwar besonders für Zemente. Betreffs der Einzelheiten sei auf die Abbildung im Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 185—87. Febr.) ALEXANDER.

M. Rakusin, *Über eine Abänderung des Pyknometers von Gintl.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1253—54. — C. **1905**. II. 1481.) v. ZAWIDZKI.

H. Rubens, *Apparat zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents.* Auf den für physikalisch-chemische Praktika wohl verwendbaren App. sei kurz hingewiesen. Von zwei konzentrischen Metallcylindern ist der innere zur Hälfte mit Öl gefüllt und enthält einen das Lumen fast füllenden Pb-Klotz nebst zwei genauen Thermometern. Der äufsere, der hochpoliert ist, dient zum Wärmeschutz. Sie sind drehbar auf einer Achse montiert, die senkrecht zu ihrer eigenen steht. Beim Drehen wird das Pb-Gewicht mitgenommen u. gibt beim weiteren Drehen seine potentielle Energie in Gestalt von Wärme ab. Auf die Vermeidung von Wärmeverlusten durch Strahlung, bezw. ihre Korrektur ist genau zu achten. Vf. erhält mit 10 Versuchsreihen im Mittel 425 kgm, mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von 1%. Auf die hübschen konstruktiven Einzelheiten kann nicht eingegangen werden. (Ber. Dtsch. phys. Ges. **4**. 77—86. 15/3. [9/2.*] Charlottenburg. Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Francis P. Venable, *Chemische Forschung in Amerika.* (Präsidentenrede vor der Americ. Chem. Soc.) Geschichtlicher Überblick über die Schwankungen, die seit PRIESTLEYS Flucht nach Amerika das Interesse an der chemischen Forschung dort durchgemacht und über den Aufschwung, den die Pflege der chemischen Wissenschaft, auch der theoretischen, seit etwa 30 Jahren zum grofsen Teil dank europäischer Inspiration dort gewonnen hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 129 bis 139. Febr. 1906. [30/12.* 1905.] New-Orleans.) BLOCH.

F. G. Cottrell, *Über Kristallgestalt.* Die Faktoren, welche die Kristallgestalt, d. h. die relative Gröfse und Häufigkeit der Flächen, die an einem gegebenen Kristall auftreten können, bestimmen, sind zuerst von GIBBS untersucht worden. In der gesättigten Lsg. mufs nämlich immer $\Sigma(\sigma s)$ ein Minimum sein, wenn σ die Oberflächenspannung und s die Gröfse jeder Fläche ist. Gröfsere Flächen müssen daher eine kleine Oberflächenspannung haben. Dasselbe Gesetz ist später auch von CURIE aufgestellt worden. Die Fragen nach dem Mechanismus und dem zeitlichen Verlauf der Kristallausbildung sind jedoch noch nicht gelöst. Vf. zeigt durch einige Verss., deren Einzelheiten gekürzt nicht wiederzugeben sind, dafs die Unterschiede der Löslichkeit verschiedener Flächen von NaCl-Kristallen aufserordentlich gering sind. Zu denselben Ergebnissen war auch HULETT durch Verss. mit Gips geführt worden (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 53; C. **1905**. I. 719). Die praktische Erklärung für verschiedene Kristallgetsalten wird daher nicht durch Unterschiede in den Gleichgewichtsbedingungen in gesättigten Lsgg., sondern auf dem Gebiete der Wachstumsgeschwindigkeiten zu suchen sein. Hierbei müssen die in der festen und in der fl. Phase verlaufenden Vorgänge getrennt behandelt werden. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 52—57. Januar. Chem. Abt. Univ. of California. Berkeley.) SACKUR.

J. E. Mills, *Molekularattraktion. V. Eine Anwendung der Theorie auf zehn associierte Stoffe* (cf. The Journ. of Physical Chem. **9**. 402; C. **1905**. II. 93). Unter der Annahme, dafs die Molekularattraktion umgekehrt proportional dem Quadrate des Molekelabstandes ist, war vom Vf. die Gleichung $\frac{L-E}{\sqrt[3]{d}-\sqrt[3]{D}} = \mu'$ abgeleitet und an den nicht associierten Stoffen gut besätigt worden. $L-E$ bedeutet die innere Verdampfungswärme, d und D die Dichten von Fl. und Dampf. Auch für associierte

Stoffe gilt die Gleichung überraschend genau. Daraus folgt, daſs die Association auf Molekularanziehung beruht. Über die Natur und das Wesen der Molekeln ist bei der Ableitung keine Annahme gemacht worden, mit der Ausnahme, daſs zwischen ihnen das Gravitationsgesetz gilt. In der vorliegenden Abhandlung wird das Verhalten der Stoffe: *Methylformiat*, *Äthylformiat*, *Methylacetat*, *Chloroform*, *Aceton*, *Schwefelkohlenstoff*, *Ammoniak*, *Kohlendioxyd*, *Stickoxydul* u. *Schwefeldioxyd* in Beziehung zu obiger Gleichung diskutiert.

Bei den drei Estern ist der Wert von μ' von 0° bis nahe an die kritische Temperatur heran völlig konstant (d. h. unabhängig von der Temperatur). In der Nähe derselben treten Abweichungen auf, wahrscheinlich infolge der Unsicherheit der Biotschen Formel, die zur Berechnung der Dampfdrucke benutzt wurde. Auch Chlf., Aceton, CS_2 und NH_3 geben vorzügliche Konstanten. Der Wert für CO_2 nimmt mit Annäherung an die kritische Temperatur stark ab, doch ist dies möglicherweise auch auf Unsicherheiten der Messung zurückzuführen; ähnliches gilt für N_2O u. SO_2. Die Cromptonsche Gleichung zur Berechnung der Verdampfungswärmen scheint für höhere Temperaturen mit groſser Genauigkeit zu gelten, für niedere gibt sie jedoch zu hohe Werte. (The Journ. of Physical Chem. **10.** 1—38. Jan. 1906. [24/7. 1905.] Univ. of North Carolina.) Sackur.

A. Gorbow, *Über den statischen Charakter des Gleichgewichts physikalisch-chemischer Systeme.* Nach einer eingehenden Diskussion der Gleichgewichtszustände in non- u. univarianten Systemen kommt Vf. zum Schlusse, daſs das physikalisch-chemische Gleichgewicht dieser Systeme keinen kinetischen, sondern einen durchaus statischen Charakter hat. Die üblichen Deutungen dieses Gleichgewichts, als eines Ergebnisses zweier entgegengesetzter Umwandlungen, sind demnach falsch. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37.** 1216—28. 30/3. Petersburg.) v. Zawidzki.

P. Rohland, *Über Kristall-, Konstitutions- und Kolloidalwasser.* Vf. berichtet über Definitionen von Kristall- u. Konstitutionswasser u. zeigt, daſs die gezogenen Grenzen zwischen beiden recht schwankende und willkürliche sind, und die als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal angegebene Abgabe des W. nur von äuſseren Bedingungen abhängt. Vielleicht könnte die Art der Umwandlung beim Wasserverlust als Kriterium dienen, indem die Stoffe, welche nach der Wasserabgabe gänzlich neue Eigenschaften zeigen, als Konstitutionswasser enthaltend angesehen werden. Zweckmäſsig erscheint es allerdings, diese Begriffe im Zusammenhang mit der Valenz oder Affinität zu behandeln. Schärfer umgrenzt ist dagegen der Begriff des Gelatinationswassers, u. die Vorstellung über die Beziehungen des Gelwassers zum Kolloid ist klarer und anschaulicher als über die des Kristallisations- u. Konstitutionswassers zum Kristalloid. Das mit den Tonmassen in Verb. stehende W., welches erst bei Segerkegel 010 entweicht, wäre besser als Kolloidwasser, statt wie bisher Konstitutionswasser zu nennen. Die Unterscheidung zwischen Kristallisations- und Konstitutionswasser ist zweckmäſsig ganz zu meiden, und dafür sind die physikalisch-chemischen Eigenschaftsänderungen bei der Dehydratation selbst anzugeben. (Chem.-Ztg. **30.** 103—5. 7/2.) Meusser.

Alfred Lottermoser, *Die Kolloide in Wissenschaft und Technik.* (Vortrag vor der Ortsgruppe Dresden des Ver. deutscher Chem.) Leichtverständliche Schilderung des Wesens der Dialyse, der Sole (Pseudolsgg., Hydrosole), Kristalloide, des Gels (Hydrogels), der Gelatinierung oder Pektisierung, der Natur und wissenschaftlichen Erforschung der Kolloide, der gemeinschaftlichen Eigenschaften von Hydrosolen u. wahren Lsgg., besonders des Verhaltens von Hydrosolen gegenüber dem elektrischen Strom, über den Begriff eines unechten, typischen und Schutzkolloids, der Goldzahl,

des anorganischen Ferments, über Darst. von Hydrosolen, von Alkosolen, Glycerosolen etc. und über die Anwendung der Eigenschaften kolloidaler Körper in der Photographie, der Keramik, der Torfentwässerung, der Abwässerreinigung, der Gerberei, der Färberei, der Serumagglutination und über die auf Wechselwirkung zwischen Kolloiden und Kristalloiden beruhenden Vorgänge im tierischen u. pflanzlichen Leben. (Z. f. angew. Ch. **19**. 369—77. 2/3. [25/1.*] Dresden.) BLOCH.

B. Kurilow, *Über den Übergang von kristallinischen zu kolloidalen Körpern.* Die Zus. der kolloidalen Körper gehorcht nicht dem Gesetz der konstanten Proportionen, und das periodische System ist für die Klassifikation solcher Körper unbrauchbar. Ehe man eine solche versucht, muß man die Fälle des Überganges vom kristallinischen zum kolloidalen Zustand sorgfältig studieren, wie es Vf. z. B. für die *Ammoniakate*, d. h. die Additionsprodd. von NH_3 an Salze und Oxyde getan hat (Ekaterinoslaw **1905**. 1; C. **1905**. II. 371). Alle chemischen Stoffe lassen sich in eine kontinuierliche Kette einordnen, nämlich Urstoff — Elemente — Verbb. aus 2 oder 3 Elementen — komplexe Verbb. — Additionsverbb. — Hydrogele — Plasma. Einen Übergang zwischen den nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzten Additionsverbb. und den Hydrogelen haben wir z. B. nach früheren Unterss. des Vfs. (Bull. Acad. St. Petersburg **1901**. 95; C. **1901**. II. 1222) in den ammoniakalischen Lsgg. von *Zinkhydroxyd* vor uns. Da in dieser neben einfachem Hydroxyd verschiedene NH_3-Komplexe u. Kolloide nebeneinander bestehen können, wurden eingehendere Verss. angestellt. Zu analysierten *Zinkchlorid*lsgg. wurden wachsende Mengen NH_3 gesetzt und das entstandene Gemisch auf 100 ccm aufgefüllt. Mit wachsendem NH_3-Gehalt nimmt die Menge des entstehenden Nd. zunächst verlangsamt zu, durchläuft dann ein Maximum, bis schließlich der ganze Nd. gelöst wird. Zur Analyse wurde der NH_3- u. der Cl-Gehalt der Lsg. titrimetrisch bestimmt, der Nd. filtriert, getrocknet, geglüht u. gewogen. Die Zn-Konzentration in der Lsg. ergibt sich dann aus der Differenz der angewendeten und im Nd. gefundenen Menge. Die Resultate werden tabellarisch wiedergegeben. Das Gebiet des wachsenden Nd. liegt zwischen etwa 0,5—1,5 Mol. NH_3 für $^1/_2$ Mol. Zn, und das des verschwindenden Nd. erstreckt sich bis zum Verhältnis $NH_3 : {}^1/_2 Zn = 8 : 1$. Diese Zahlen beziehen sich auf die Konzentrationen der Ausgangsflüssigkeit. Beim Übergang aus dem ersten Gebiet in das zweite erleidet der NH_3-Gehalt der Gleichgewichtslsg. einen plötzlichen Sprung. Der Cl'-Gehalt nimmt im Gebiet des wachsenden Nd. fortwährend ab, im Gebiet der verschwindenden bleibt er fast konstant. Die vom Bodenkörper mitgerissenen Mengen NH_3 sind im ersten Gebiet verschwindend klein. Das Gebiet des verschwindenden Nd. ist um so ausgedehnter, je verdünnter die Lsgg. sind; mithin muß Verdünnung einer ammoniakalischen Zn-Lsg. mit W. die Abscheidung des Nd. hervorrufen. Im Bodenkörper nimmt der Cl'-Gehalt im Gebiet des wachsenden Nd. zu; mithin scheint dieser aus einem basischen Chlorid zu bestehen. Im zweiten Gebiet nimmt er ebenso wie der NH_3-Gehalt dagegen ständig ab und wird schließlich Null. Daher ist hier der Bodenkörper kein Oxychlorid, sondern einfach Zinkhydroxyd, welches eine Fähigkeit zur Adsorption von Cl und NH_3 besitzt und sich also wie ein Kolloid verhält. In der Nähe des Maximums haben wir einen stetigen Übergang zwischen kristallinischen und kolloidalen Körpern, in diesem Gebiet scheint eine Pseudolsg. vorzuliegen, da sie schon durch geringe äußere Einflüsse zur Koagulation gebracht wird. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Gebiet des wachsenden Nd. lehrt, daß in diesem dem Bodenkörper die Formel $Zn(OH)Cl \cdot Zn(OH)_2$ zukommt. Im Gebiet des abnehmenden Nd. kann von einer Konstanz irgend einer Konzentrationsfunktion in der Lsg. nicht die Rede sein. Betrachtet man diese Systeme vom Stand-

punkte der Phasenregel, so mufs man das Sol sowie das Gel als je eine einzelne Phase betrachten. (Z. f. Elektroch. 12. 209—18. 16/3. [14/2.].) SACKUR.

W. Nernst, *Die Elektrochemie.* Zusammenfassender Vortrag vor der Fachgruppe für Chemie des österr. Ing.- u. Architekt.-Vereins in Wien. Vf. behandelt die Löslichkeit der sogenannten unl. Salze, die Entstehung und Berechnung von Potentialdifferenzen, die Abhängigkeit der Spannungsreihe von der Konzentration der Lsgg., die Berechnung der Ionenkonzentrationen aus EMKK., die Überspannung u. deren Wichtigkeit in der praktischen Elektrochemie, z. B. für den Akkumulator, schliefslich die Elektronentheorie. Einfache Vorlesungsexperimente werden beschrieben. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 9. 81—82. 15/3. [12/3.*] Wien.) W. A. ROTH-Berlin.

Max Cremer, *Über die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von den polyphasischen Elektrolytketten.* Vf. rekapituliert die bisherigen Arbeiten u. Ansichten, speziell die von TSCHAGOWETZ, auf deren schwache Punkte er hinweist. Vf. beschäftigt sich hauptsächlich mit der Wrkg. halbdurchlässiger Membranen. Er definiert polyphasische Flüssigkeitsketten, oder allgemeiner Elektrolytketten, als solche mit mehreren, nur begrenzt mischbarer Lösungsmitteln. Die wichtigsten Einzelfälle einer diphasischen Flüssigkeitskette mit einer Membran, die für die eine Ionenart undurchlässig ist, werden durchgesprochen. Die Membran ist einfach die Grenzfläche zweier Lösungsmittel, wenn die Ionen der in Frage stehenden Elektrolyten einen verschiedenen Teilungskoeffizienten in den Lösungsmitteln haben. (cf. NERNST-RIESENFELD, Ann. der Physik [4] 8. 616; C. 1902. II. 318.) Die auf diesem Verteilungsverhältnis beruhenden EMKK. nennt Vf. die diphasischen im Gegensatz zu den osmotischen oder diffusionselektrischen. Die Schichtdicken wirksamer polyphasischer Elektrolytketten können stellenweise ganz minimal werden. Theoretisch kann eine solche Kette jeden elektrophysiologischen Potentialsprung erklären. Nimmt man 2 Membranen an, so können gleichkonz. Elektrolytlsgg. jeden Potentialsprung hervorrufen. Nimmt man beiderseits von einer hemipermeablen Membran verschieden konz. Lsgg. desselben Elektrolyten an, so kann man ebenfalls die beobachteten EMKK. erklären, mufs aber unwahrscheinlich hohe Konzentrationssprünge annehmen. Sind beide Lsgg. zwar gleichkonz., ist aber die eine durch einen anderen Elektrolyten verunreinigt, der seinerseits in der Membran leichter l. ist als der Elektrolyt, so können starke EMKK. auftreten, die aber nicht mit der diphasischen EMK. einer Flüssigkeitskette verwechselt werden dürfen; dasselbe gilt für den Fall, dafs die beiden gleichkonz. Lsgg. 1 mit zwei verschiedenen, in der Membran verschieden l. Elektrolyten verunreinigt sind. Vf. resümiert, dafs mehrphasische Flüssigkeitsketten geeigneter sind, die an Tieren und Pflanzen vorkommenden Potentialdifferenzen zu erklären, als die rein wss., wo man neue unbekannte Ionen mit unbekannten kleinen Wanderungsgeschwindigkeiten annehmen mufs. Die Aktionsströme lassen sich, ohne Annahme von Membranen, nur dann befriedigend erklären, wenn Prozesse stattfinden, die neue Ionen schaffen oder die Lösungsmittel ändern.

Vf. stellt Verss. an, um seine Theorie der diphasischen Ketten zu erläutern u. zu stützen, und zwar physikalisch-chemisch, keine Tierverss. Da er enorme Widerstände einschaltet, findet er im DOLEZALEKschen Quadrantelektrometer das beste Mefsinstrument. Die anderen Mefsmethoden werden durchgesprochen. Vf. arbeitet mit Wasser-Phenolketten, wie NERNST-RIESENFELD, und mit Glasketten. Da Glas nach WARBURG nur für Na durchlässig ist, liegt hier ein idealer Fall einer semipermeablen Membran vor. Umgibt man eine Glaswand (dünnwandiger Kolben) aufsen mit schwach saurer, innen mit neutraler 0,6%ig. NaCl-Lsg., so können EMKK. auftreten, die über die gewöhnlichen physiologischen weit hinausgehen. Die

Kette verd. S.—Glas—verd. Lauge gibt ca. 1 Volt. Die Richtung des Stromes ist stets von der S. in die Glaswand gerichtet. Dabei ist Leitung durch eine Flüssigkeitshaut die Oberfläche des Glases entlang nicht nachzuweisen. Schliefslich arbeitet Vf. mit Nitrobenzolketten. Nitrobenzol ist wegen seiner Schwerlöslichkeit in W., seiner hohen DEK. und seines Lösungsvermögens für organische SS. sehr geeignet. Als S. verwendet Vf. Pikrinsäure. Vf. stellt folgende Kette her: Zn in $ZnSO_4$-Lsg., physiologische NaCl-Lsg., mit Nitrobenzol gesättigt, dieselbe Lsg. mit Nitrobenzol und Pikrinsäure gesättigt, Nitrobenzol mit der Kochsalzlsg. u. Pikrinsäure gesättigt, mit der Kochsalzlsg. allein gesättigt, NaCl-Lsg. mit Nitrobenzol gesättigt, $ZnSO_4$-Lsg. Zn: EMK. 0,1 Volt. Der Strom fliefst innerhalb des Nitrobenzols von dem säurefreien zum säurehaltigen NaCl. Es ist wünschenswert, physiologische Lsgg. und Substanzen in diphasischen Flüssigkeitsketten zu verwenden und Membranen zu benutzen, die aus physiologisch wichtigen Substanzen, Kolloiden bestehen. (Z. f. Biolog. **47**. 562—608. München. Physiol. Inst.)

W. A. Roth-Berlin.

Ferd. Henrich, *Über radioaktive Bestandteile der Wiesbadener Thermalquellen.* 200 kg feuchter Sinter der Adlerquelle werden verarbeit (cf. Z. f. angew. Ch. **18**. 1011; C. **1905**. II. 289). Beim Lösen in verd. HCl bleibt — neben Kies — ein stark radioaktives, graues Pulver zurück. Das Lösliche enthält As, viel Fe, weniger Mn und Al, wenig Zn und kleine Mengen seltener Erden, viel Ca, wenig Sr, Mg, K, Na, Li, CO_3, SiO_3, PO_4, AsO_4, SO_4, Cl. Das Unlösliche enthält SiO_2 (47%), Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO u. As_2O_5 neben organischer Substanz, etwas Mn u. Spuren von Cu, Sr, Na und K. Die Radioaktivität haftet am Fe_2O_3. Von dem in HCl Gelösten u. mit NH_4OH Gefällten (erste Fraktion) nimmt die Aktivität des Fe_2O_3 zu; in der zweiten Fraktion ist ebenfalls das Fe_2O_3 das aktivste. Aus beiden Ndd. werden ca. 100 g Doppelsalz von K_2SO_4 u. Sulfaten der seltenen Erden gewonnen, die stark aktiv sind und bleiben. Aus dem Filtrat vom NH_4-OH-Nd. wird mit H_2O_2 ein Gemisch von Mn_3O_4, Fe_2O_3 und CaO niedergeschlagen. das aktiv ist. Die Aktivität des Manganoxyds nimmt schnell ab, während das Eisenoxyd sehr stark radioaktiv ist und bleibt. Ob auch die Aktivität der Doppelsulfate von K und seltenen Erden auf einem Fe-Gehalt beruht, ist noch unsicher, ebenso ob die am Fe hängende Radioaktivität homogen ist.

Die Radioaktivität der Wiesbadener Quellen schwankt, ebenso die der Gase, während sich die Zus. der Gase der Hauptquellen kaum ändert. (Chem.-Ztg. **30**. 220—22. 14/3. Wiesbaden.)

W. A. Roth-Berlin.

G. Magri, *Über die Radioaktivität der Thermalschlamme, die sich aus den Wässern der Bäder von Lucca (Toskana) absetzen.* Der Schlamm enthält Fe, Mn und SiO_2. Er wird gesiebt, vorsichtig getrocknet u. in Pulverform untersucht. Vf. unterscheidet haftenden und nicht haftenden Schlamm; letzterer setzt sich aus dem stagnierenden W., ersterer aus Quellen ab. Die zur Messung benutzten Elektroskopmodelle werden beschrieben und abgebildet. Die Temperaturen der untersuchten Quellen liegen zwischen 39 und 54°. Gase werden nicht entwickelt. 17 verschiedene Schlammproben aus 4 Badeanstalten werden untersucht (je 5 g) und mit der Radioaktivität von 0,2 g Pechblende verglichen. Der haftende Schlamm ist fast stets der aktivere. Die Aktivität hält sich ein Jahr unverändert. Der Schlamm aus den kältesten Quellen ist der aktivste. Eine einzige Schlammprobe gibt denselben Abfall wie das Pecherz. Bringt man ein negativ aufgeladenes Metallstück in die Luft der Grotte, so zeigt sich eine starke, induzierte Radioaktivität. Im Verlauf von 10—15 Tagen erhält Vf. eine deutliche Einw. des stark aktiven Schlammes auf die photographische Platte. Vf. gibt an, dafs der Luccheser Thermalschlamm

der aktivste bisher bekannte ist; er will das aktive Prinzip anreichern. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 111—18. 21/1.* Pisa. Chem. Lab. d. Univ.)
W. A. ROTH-Berlin.

P. Borissow, *Über Lumineszenz einiger organischer Verbindungen bei Temperaturen von +100° bis —190°.* Vf. studierte den Einfluſs der Temperatur auf die Phosphoreszenz einer Anzahl organischer Verbb. und versuchte, die Beziehungen dieser Eigenschaft zu der Fluoreszenz aufzuklären. Zu diesem Zwecke bestimmt er: 1. die Intensität und Farbe der Phosphoreszenz von ca. 120 organ. Verbb. bei folgenden fünf Temperaturen: —190, —80, —20, ca. +20 und +100°. — 2. Die Dauer dieser Phosphoreszenz bei denselben Temperaturen. — 3. Die Phosphoreszenz von Lsgg. einer Anzahl organ. Verbb. in A., W., Ä., Bzl. und Chlf. — 4. Die Fluoreszenz derselben Stoffe im festen Zustande und teilweise auch in Lsgg. von A., W., Ä., Bzl. und Chlf.

Die Unterss. der Phosphoreszenz wurden folgendermaſsen ausgeführt: die betreffende Substanz, eingeschlossen in dünnwandige Probierröhrchen, wurde zunächst in der fl. Luft oder einem anderen Bade abgekühlt, darauf herausgenommen und während einer Sekunde der Einw. des Lichts einer DUBOSCschen Bogenlampe ausgesetzt, wieder in das Bad hineingebracht und auf ihre Lumineszenz geprüft. Die allgemeinen Ergebnisse dieser Unterss. faſst Vf. in folgende Sätze zusammen: 1. Die Phosphoreszenz organ. Verbb. bei niedrigen Temperaturen ist eine ganz allgemeine Eigenschaft derselben; nur wenige Verbb., wie z. B. Fluoresceïn, p-Nitroanilin, Erythrosin, Indigotin, Alizarin u. Cyanin lumineszieren garnicht bei der Temperatur der fl. Luft. — 2. Insbesondere gefärbte organ. Verbb. lumineszieren garnicht oder nur sehr schwach; derart verhalten sich alle Nitroverbb., Anilin- und andere Farbstoffe; dagegen die Lsgg. mancher gefärbter Verbb. (des Fluoresceïns, Rosanilins) lumineszieren öfters sehr stark. — 3. Die Lumineszenz ist bereits bei viel höheren Temperaturen bemerkbar, als allgemein angenommen wird; bei vielen Körpern bereits bei —20°, bei manchen sogar bei +100°. Die Mehrzahl der untersuchten Stoffe phosphoreszierte bei Temperaturen, die ca. 50—100° unterhalb ihrer FF. lagen. — 4. Am stärksten leuchteten organ. SS., Albumin u. manche Alkaloide. — 5. Die vorherrschende Farbe der Lumineszenz ist grün. — 6. Ihre Dauer ist bei der Temperatur der fl. Luft fast unabhängig von der Dauer der vorangehenden Beleuchtung, solange dieselbe länger als eine Sekunde währte. — 7. In den meisten Fällen nimmt sie fast linear mit steigender Temperatur ab; im übrigen dagegen vermindert sich nach hyperbolischen Kurven, deren Hauptachse die Temperaturachse bildet. — 8. Durch Temperaturerhöhung wird die Farbe des Phosphoreszenzlichtes mehr bläulich, indem sie sich derjenigen des weiſsen Lichtes nähert. — 9. Die Intensität und die Dauer des Phosphoreszenzlichtes wird im allgemeinen durch Temperaturerhöhung vermindert. — 10. Alkoholische und wss. Lsgg. phosphoreszieren bei der Temperatur der fl. Luft bedeutend stärker, als die in ihnen gelösten Stoffe selbst. — 11. Die Konzentration der Lsgg. scheint keinen merkbaren Einfluſs auf die Intensität, Dauer u. Farbe ihres Phosphoreszenzlichtes zu haben. — 12. Die Dauer des Phosphoreszenzlichtes der Lsgg. in Chlf. und Bzl. ist identisch mit derjenigen dieser Lösungsmittel selbst, dagegen bei Lsgg. in A., W. und Ä. ist sie von derselben verschieden. — 13. Bei vielen Körpern ist die Verteilung des Phosphoreszenzlichtes über ihre Oberfläche ungleichmäſsig. Am intensivsten leuchtet gewöhnlich der Boden der Probierröhrchen, der Meniskus und die Spaltflächen der erstarrten Körper. Besonders deutlich tritt dies zum Vorschein bei Körpern, die auch nach ihrem Erstarren vollkommen durchsichtig bleiben. Auch bei kristallinischen Pulvern wurde eine ungleichmäſsige Verteilung des Leuchtens über ihre Oberfläche beobachtet.

Das Fluoreszenzvermögen der betreffenden Körper hatte Vf. auf folgende Weise

untersucht: a) durch Beobachtung mit bloſsem Auge der von einem VOLTAschen Lichtbogen beleuchteten Körper; — b) mittels spektroskopischer Unterss. der durch ultraviolette Lichtstrahlen angeregten Fluoreszenz; — c) nach der STOOKESschen Methode; — d) durch Beobachtung mit bloſsem Auge der Fluoreszenz, welche ein durch dunkelviolettes Glas filtrierter Lichtstrahl anregte. Aus diesen Unterss. folgt, daſs: 14. die Farbe der Fluoreszenz im allgemeinen verschieden von derjenigen des Phosphoreszenzlichtes ist. — 15. Sie ist vorwiegend blau. — 16. In dem Fluoreszenzspektrum überwiegen die Strahlen von mittlerer Brechbarkeit (von D bis F). — 17. Mit Temperaturerniedrigung verschiebt sich der intensivere Teil des Fluoreszenzspektrums nach dem violetten Ende. — 18. Ameisensäure, Acetaldehyd, Aceton, Phenol, Weinsäure, weinsaures Kalium u. Natrium, Dipenten, Limonen, Cocaïn u. manche andere Verbb. leuchten ohne vorheriger Beleuchtung, nur infolge von Temperaturveränderungen. — 19. Äsculin und Kaliumplatincyanid behalten bei der Temperatur der fl. Luft einen Teil der aufgenommenen Lichtenergie in latenter Form, den sie bei Temperaturerhöhung wieder ausstrahlen. — 20. Milchsäure, Methylacetat, Weinsäure, wss. Lsgg. der Äpfelsäure, Kampfersäure, des Cocainbromhydrats u. alkoh. Lsgg. der α-Brompropionsäure leuchten bei ihrer Erstarrung. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. Physik. Teil. 249—348. 30/3. Moskau. Landwirt. Akad.) v. ZAWIDZKI.

P. Walden, *Über das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper.* Vf. wollte in seinem Vortrag (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 345; C. **1905**. I. 793) nicht, wie WINTHER (Z. f. physik. Ch. **52**. 200; C. **1905**. II. 199) annimmt, genaue Beobachtungsmethoden besprechen, sondern nur die Notwendigkeit einer allseitigen optischen Unters. und der Herbeischaffung von mehr Material hervorheben. Er hat nicht nur bei einer einzigen Temperatur, sondern in gröſserem Intervall, nicht nur mit einer Lichtart, sondern mit möglichst vielen gearbeitet. Nicht der Dispersionskoeffizient allein, sondern dieser im Verein mit der spezifischen (molekularen) Rotationsdispersion gewähren Einblick in die Konstitution. Die Gründe WINTHERS für Gelb als Einheit sind nicht stichhaltig. Der vom Vf. gegebene Ausdruck für den Temperaturkoeffizienten sollte nur seine eigenen Messungen wiedergeben, für einen allgemeineren Überblick ist natürlich eine kompliziertere Formel notwendig.

Mit **Th. v. Horlacher** werden für eine groſse Anzahl von Verbb. je bei 20° und 100° die Drehung und die Dispersionskoeffizienten für Rot, Grün, Blau und Violett gemessen u. die spezifische $\left([\delta]_{\frac{v}{r}}\right)$, die molekulare $\left([\Delta]_{\frac{v}{r}}\right)$ und die relative, auf Grün bezogene Rotationsdispersion, sowie der Temperaturkoeffizient der Drehung $t_{[\alpha]}$ berechnet. Die Resultate sind in einer groſsen Reihe von Tabellen zusammengestellt.

I. Homogene optisch-aktive Substanzen. A. Derivate des *l-Amylalkohols.* Eine Reihe von Estern mit Dicarbonsäuren zeigt einen mittleren Wert von $[\Delta]_{\frac{v}{r}}$ 9,9° für 100°; dagegen ändert sich $[\delta]_{\frac{v}{r}}$ mit dem Typus und der Temperatur. Sämtliche Ester zeigen negative Temperaturkoeffizienten; je labiler der Ester, desto gröſser ist $t_{[\alpha]}$. Eine weitere Reihe von Estern mit Monocarbonsäuren zeigt, daſs der Typus des inaktiven Säurerestes die Gröſse des Dispersionskoeffizienten, noch mehr aber die Rotationsdispersion stark beeinfluſst. An den Estern von substituierten Fumar- und Maleïnsäuren wird der Einfluſs der geometrischen Isomerie untersucht. Sowohl die fumaroiden, wie die maleïnoiden Formen weisen untereinander gleiche Dispersionskoeffizienten auf. Vergleicht man diese Werte, so zeigen die fumaroiden Formen die höchsten Werte für den Dispersionskoeffi-

zienten und $[\Delta]_{\frac{v}{r}}$ sowie für den (negativen) Temperaturkoeffizienten; dann folgen die maleïnoiden und schliefslich die gesättigten Bernsteinsäureester. Es steigen also Rotationsdispersion und $t_{[\alpha]}$ beim Übergang von der einfachen zur Doppelbindung an. — B. Eine Reihe von Estern der *l-Mandelsäure* zeigt gleiche, und zwar grofse Dispersionskoeffizienten. Die Gröfse derselben ist offenbar durch die aromatischen Radikale der S. bedingt. — C. *l-Äpfelsäureester*. Die homologen einfachen Äpfelsäureester haben nahezu gleiche Dispersionskoeffizienten und relative Rotationsdispersionen. $t_{[\alpha]}$ ist positiv und nimmt beim Aufsteigen in der homologen Reihe ab. 17 untersuchte säuresubstituierte Äpfelsäureester zeigen praktisch identische Dispersionskoeffizienten; dagegen sind die Temperaturkoeffizienten verschieden und nehmen beim Aufstieg in jeder homologen Reihe ab. Isomere Verbb. besitzen nahezu gleiche $[\Delta]_{\frac{v}{r}}$, jedoch verschiedene Temperaturkoeffizienten. Die acidylierten Ester zeigen im Vergleich mit den einfachen, dafs die Einführung der Säureradikale sowohl Dispersionskoeffizienten, als auch die molekulare Rotationsdispersion und den Temperatureinflufs erhöht hat. — D. Die *d-Halogenbernsteinsäureester*, verglichen mit den Äpfelsäureestern, zeigen, dafs die Einführung eines Halogenatoms an Stelle der Hydroxylgruppe die Rotationsdispersion sehr erheblich steigert. Der spezifische Einflufs des Halogenatoms auf die Gröfse des Dispersionskoeffizienten ist fast der gleiche wie der Einflufs der Phenylgruppe. — E. Die *Chloräpfelsäureester* zeigen n. Gang der Dispersion, während die daraus dargestellten *Acetylchloräpfelsäuredimethylester*, $CH_3OOC \cdot C(HCl) \cdot CH(OOC \cdot CH_3) \cdot COOCH_3$, und der entsprechende *Acetylchloräpfelsäurediäthylester* ganz ungewöhnlich grofse Dispersionskoeffizienten zeigen (bis 4,66), die sich mit der Temperatur stark ändern und anormalen Verlauf zeigen. Dieses Beispiel zeigt, wie notwendig die Best. der Drehung für verschiedene Farben und Temperaturen ist.

Allgemein ergibt sich für alle untersuchten Verbb., dafs bei Änderung der Temperatur die Dispersionskoeffizienten, sowie die Rotationsdispersion konstant bleiben, wohl aber verändern sich $[\delta]_{\frac{v}{r}}$ und $[\Delta]_{\frac{v}{r}}$. In homologen Reihen aktiver Verbb. weisen alle Glieder praktisch die gleichen Dispersionskoeffizienten und relativen Rotationsdispersionen auf. Eine Anzahl von Tabellen zeigt, dafs für dieselbe Körperklasse die gewöhnliche (molekulare) Dispersion und die Rotationsdispersion meist parallel gehen. Der Temperaturkoeffizient $t_{[\alpha]}$ ist für jede Verb. unabhängig von der Lichtart, wird aber in Vorzeichen u. Gröfse durch konstitutive Faktoren beeinflufst. Die Rotationsdispersion ist eine in hervorragendem Mafse konstitutive Eigenschaft.

II. **Lösungen optisch-aktiver Substanzen in inaktiven Lösungsmitteln.** Bei 17—18° wird eine Reihe von hinsichtlich Konstitution und Drehvermögen ganz verschiedenen Verbb. in einer grofsen Anzahl von Lösungsmitteln untersucht. Im allgemeinen ergibt die Rotationsdispersion der Verbb. unabhängig von der Konzentration u. auch von der Natur des Lösungsmittels denselben Wert, und zwar den auch am freien Körper ermittelten. So verhalten sich auch in Lsg. vollkommen n. *l-Äpfelsäurediäthylester*, *d-Limonen*, *l-Menthol* und *α-Monobromkampfer*, welcher sehr hohe, aber n. Rotationsdispersion zeigt. *l-Acetyläpfelsäuredimethylester* zeigt auch in Lsgg. n., von der Konzentration unabhängige Rotationsdispersion, wohl aber zeigt sich hier ein Einflufs der Natur des Lösungsmittels auf die Rotationsdispersion, die offenbar bei optisch sehr verschiedenen Lösungsmitteln auch abhängig ist von der Eigendispersion des Lösungsmittels selbst. Während der freie *l-Äpfelsäuredimethylester* n. Rotationsdispersion zeigt, kann die-

selbe in Lsgg. dieser Verb. sowohl n. und unabhängig von der Konzentration sein, wie z. B. in Aceton und Essigester, als auch anormal und abhängig von der Verdünnung, wie in Bzl. und Zimtaldehyd. In der Chlf.-Lsg. dieses Körpers wird sogar das Vorzeichen der Drehung umgekehrt. Solche Abweichungen deuten auf langsam verlaufende chemische Rkk. in der Lsg. unter B. mehrerer aktiver Stoffe. (Z. f. physik. Ch. **55**. 1—63. 20/3. 1906. [Aug. 1905.] Riga. Physik.-chem. Lab. des Polytechnikums.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Thiel, *Ein Versuch zur Demonstration der Osmose.* Man kann die Versuchsanordnung von TAMMANN auch ohne Schlierenapp. demonstrieren, wenn man recht grofse Konzentrationsunterschiede wählt. Läfst man aus einem Tropfglase einen Tropfen kalt gesättigter Ferrocyanidlsg. in eine verd. $CuSO_4$-Lsg. austreten und schleudert ihn dann ab, so sinkt er zunächst infolge seiner Schwere zu Boden. Dort beginnt ein rasches Wachstum, hierdurch wird das Volumengewicht des Zellinhalts kleiner als das der Aufsenlsg., und die Zelle steigt langsam in die Höhe. Die Konzentrationsgrenzen der Lsgg., innerhalb deren das „Ballonphänomen" möglich ist, lassen sich leicht berechnen. Eine kalt gesättigte Ferrocyanidlsg. (0,61-n.) hat dasselbe Volumengewicht wie eine 0,98-n. $CuSO_4$-Lsg., sinkt also in allen verd. Lsgg. zu Boden. Die 0,98-n. $CuSO_4$-Lsg. ist isosmotisch mit einer 0,38-n. $K_4Fe(CN)_6$-Lsg., alle stärkeren Lsgg. müssen sich also in ihr verdünnen. Ähnliche günstige Dichteverhältnisse bleiben auch in viel verd. Lsgg. erhalten, doch verschiebt sich mit fortschreitender Verdünnung das Verhältnis des Auftriebes zum Membrangewicht immer mehr zu Ungunsten des ersteren. Ein gelegentliches Mifslingen des Vers. infolge Festhaftens der Zelle am Boden wird aufgewogen durch überraschende Sprossungen und Verästelungen, die an organisierte Materie erinnern. (Z. f. Elektrochem. **12**. 229—30. 23/3. [27/12.] Münster i. W. Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Silvio Chella, *Messungen des Koeffizienten der inneren Reibung der Luft bei tiefen Temperaturen.* Vf. benutzt die Dämpfungsmethode; er verwendet (abwechselnd) zwei Cylinder aus Messing und aus Al, die zwischen zwei feststehenden Cylindern schwingen. Die beweglichen Cylinder haben fast gleichen Durchmesser und gleiche Dicke, aber ihre Höhen sind den D.D. umgekehrt proportional. Der App. wird mit fl. Luft gekühlt und dann langsam erwärmt. Das Temperaturgebiet, in dem Vf. mifst, liegt zwischen —144 und +21°. Die innere Reibung steigt von 0,000021 auf 0,000191. Die Reibung gehorcht der parabolischen Formel nicht, sondern sinkt weit rascher ab. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 119—25. 21/1. Pisa. Physik. Lab. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Robert Marc, *Über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur.* II. Mitteilung. Die allotropen Formen des Selens. (Fortsetzung von Z. f. anorg. Ch. **37**. 459; C. **1904**. I. 143; vgl. ferner besonders S. 990.) Zur Darst. von reinem Se wurde „Selenium präcipitatum MERCK" durch Lösen in HNO_3 in selenige S. umgewandelt, in W. gelöst und durch schwefligsaures Alkali und HCl als Se gefällt. Das abfiltrierte, gewaschene Präparat wurde dann im Verbrennungsrohr aus einem Porzellanschiffchen im CO_2-Strom sublimiert. Längeres Erhitzen auf 100° bewirkte die Umwandlung in die kristallisierte Form, die sich mit CS_2 durch Erhitzen am Rückflufskühler von S befreien liefs. Nach gründlichem Waschen mit A. und Ä. schien das Präparat bis auf einen ca. 0,04°/₀ betragenden Gehalt von

SiO_2 rein zu sein. Um die Wärmetönung gut verfolgen zu können, wurde ein Bad in Form eines Eisenklotzes, der oben eine Bohrung von 200 ccm Inhalt hatte, benutzt; diese wurde mit Kupfergranalien, vermengt mit Cu-Staub, gefüllt. Die Temperaturdifferenz zwischen diesem Bade und dem eingetauchten Selengefäfs wurde mit einem Thermoelement gemessen. Für Messung der Leitfähigkeit wurden die Temperaturänderungen in einem WEINHOLDschen Gefäfs durch Widerstandsheizung hervorgebracht.

Bei der Kristallisation des amorphen oder geschmolzenen Se entsteht immer zuerst eine Form mit positivem Temperaturkoeffizienten, die mit der schon früher mit *A* bezeichneten identisch ist. Die bei 200° und langsamer bei tieferen Temperaturen stattfindende Umwandlung von *A* in *B* ist monotrop. Ist Form *B* längere Zeit bei 20° gehalten worden, so sinkt ihre Leitfähigkeit, beschleunigt durch Erschütterungen auf ca. $^1/_{100}$ ihres Wertes. Erwärmt man wieder, so durchläuft die Leitfähigkeit ein Minimum bei ca. 60° und wächst dann schnell. Diese Form gibt beim wiederholten Abkühlen Leitfähigkeitswerte, die sich zwischen den eben erwähnten u. den bei schneller Abkühlung der Form *B* eintretenden bewegen. Die Einzelheiten, welche bei den Messungen erhalten wurden, können hier nicht wiedergegeben werden, es wird dazu auf das Original und besonders dessen graphische Darst. verwiesen.

Gegenüber den Angaben anderer Autoren stellt Vf. durch Löslichkeitsunterss. fest, dafs reines Se beim Erhitzen vollständig kristallisiert und in dieser Form bei Zimmertemperatur in reinem CS_2 nicht nachweisbar l. ist. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 393—426. 19/3. [18/1.] Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Besson und **Rosset**, *Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Ammoniak und einige Ammoniaksalze.* Bringt man fl., auf —80° abgekühltes NH_3 mit festem, auf die gleiche Temperatur abgekühltem NO_2 zusammen, so erfolgt eine heftige Explosion unter Entw. weifser Dämpfe. Die Rk. ist weniger heftig, wenn man einen Strom von trockenem, auf —20° abgekühltem NH_3 in die Nähe des ebenfalls abgekühlten, in einer tubulierten Retorte befindlichen NO_2 bringt. Das sich entwickelnde Gas besteht in der Hauptsache aus N, gemischt mit NO, dessen Menge gegen das Ende der Operation, wo die Temperatur steigt, zunimmt. Nach beendigter Rk. befindet sich in der Retorte feuchtes NH_4NO_3; eine geringe Menge NH_4NO_2 läfst sich in dem wss. Destillat nachweisen. Die Hauptrk. läfst sich durch folgende Gleichungen zum Ausdruck bringen:

$$3NO_2 + 4NH_3 = 7N + 6H_2O;\quad 3NO_2 + 2NH_3 + H_2O = NO + 2NH_4NO_3.$$

NO_2 reagiert in der Kälte langsam auf NH_4Cl; zur Beendigung der Rk. erhitzt man zweckmäfsig einige Zeit im Rohr auf 100°. Der Reaktionsverlauf ist folgender:

$$4NO_2 + 3NH_4Cl = 2N_2O + 3N + 3Cl + 6H_2O,$$
$$5NO_2 + 4NH_4Cl = 2NOCl + 7N + 2Cl + 8H_2O,$$
$$4NO_2 + H_2O = N_2O_3 + 2HNO_3.$$

Der feste Rückstand besteht aus einer geringen Menge von NH_4NO_3. — NH_4NO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ endlich reagieren unter den gleichen Bedingungen mit NO_2 im Sinne der Gleichungen:

$$NH_4NO_3 + 2NO_2 = 2N + 2HNO_3 + H_2O,$$
$$(NH_4)_2SO_4 + 4NO_2 = 4N + 2HNO_3 + H_2SO_4 + 2H_2O.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 633—34. [12/3.*].) DÜSTERBEHN.

P. Ewers, *Über das Vorkommen von Argon und Helium in den Gasteiner*

Thermalquellen. Die sehr aktiven Gase der Thermalquellen enthalten relativ viel Edelgase. Das Argon und das Helium verdankt seine Existenz dem Radium. Es ist höchst unwahrscheinlich, daſs das Argon der Luft entstammt. **Straubinger** untersucht auf Veranlassung des Vfs. 1650 ccm Gas der Grabenbäcker-Quelle, kondensiert und fraktioniert die Edelgase (1,33% des Ganzen). Das Gas besteht zu mindestens 97 Teilen aus Argon und zu höchstens 3 Teilen aus Helium. (Physikalische Ztschr. **7**. 224—25. 1/4. [Jan.] München. Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.)
W. A. ROTH-Berlin.

Rudolf Schenck, *Bemerkungen zu dem Berichte des Herrn E. Baur: Über die Reduktion des Eisenoxyduls und die 3 Kohlenstoffarten.* BAUR (Z. f. Elektrochem. **12**. 122) hatte in einer Kritik einige Einwände gegen die Resultate von SCHENCK und HELLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2132; C. **1905**. II. 191) erhoben. In seiner Erwiderung sucht der Vf. den Nachweis zu führen, daſs seine Ergebnisse volles Vertrauen verdienen, und daſs er wirkliche Gleichgewichtszustände erhalten hatte. (Z. f. Elektrochem. **12**. 218—20. 16/3. [20/2.] Marburg.) SACKUR.

H. F. Wiebe, *Über die Beziehung des Schmelzpunktes zum Ausdehnungskoeffizienten der starren Elemente.* Die von J. v. PANAYEFF (Ann. der Physik [4] **18**. 210; C. **1905**. II. 1409) mitgeteilte Beziehung zwischen dem F. der Metalle u. ihrem Ausdehnungskoeffizient ist zuerst von CARNELLEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 2289; **12**. 439) veröffentlicht. Ausnahmen sind As, Sb, Bi, Te und Sn; RAOUL PICTETS Formel (C. r. d. l'Acad. des sciences **88**. 855; cf. WEBER, S. 313) ist etwas später mitgeteilt. Vf. hat 1880 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1258) gezeigt, daſs kubischer Ausdehnungskoeffizient $\times$ absol. Temperatur des F. $\times$ Atomwärme $=$ konst. $= \frac{1}{2 \cdot 6}$ ist. Die Regel gilt mit obigen Ausnahmen gut. Man kann schreiben $\alpha = \frac{1}{16 \cdot 6\, T}$. 16·6 ist aber $\sqrt{275}$. Bezeichnet man den Ausdehnungskoeffizienten der Gase mit β, der festen Körper mit α, so ist also $\beta = (\alpha\, T)^2$, $(\alpha\, T)^2$ ist bei ca. 20 Elementen im Mittel 0,00510. Der CARNELLEYschen Regel liegt also ein allemeineres Gesetz zugrunde; ob aber die Übereinstimmung der Konstanten mit dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase ein Zufall ist oder nicht, ist unsicher. (Ber. Dtsch. phys. Ges. **4**. 91—94. 15/3. [9/3.*].) W. A. ROTH-Berlin.

O. Ohmann, *Über Schlagwirkungen bei chemischen Elementen, insbesondere bei Leichtmetallen.* Vf. beobachtete gleichzeitig mit DOERMER (S. 733) und GOODWIN (Proc. of the Amer. Philos. Soc., Philadelphia, **43**. 388; C. **1905**. II. 1154. 1776), daſs das elektrolytische *Calcium* am Stahl, auch zwischen Quarzstücken u. Granitsteinen, vereinzelte gelbrote Funken, ferner beim Schlagen kräftige Funken- und Flammenbüschel gibt. Er bringt die Erscheinung mit anderen Funkenbildungen (wenn zwei harte Mineralien gegeneinander gestreift werden, z. B. Schwefelkies gegen Schwefelkies; wenn zwei Quarze im Dunkeln gegeneinander geschlagen werden, Eisenfunken) in Zusammenhang und führt sie auf eine Verdampfung des Metalles mit nachfolgender chemischen Aktion zurück (Umwandlung von Bewegungsenergie in Wärme u. Aggregatzustandsänderung); er stellt die beim Ca auftretende Erscheinung als eine allgemeiner verbreitete Eigenschaft, besonders der Leichtmetalle hin; er weist ihr Vorhandensein für *Natrium, Kalium, Lithium* u. für den *Phosphor* nach und macht sie für *Magnesium* u. *Aluminium* wahrscheinlich. Im allgemeinen dürfte sie nur bei solchen Elementen auftreten, die entweder für sich allein oder unter der Wucht des Schlages einen zähen, beginnendem Schmelzfluſs ähnlichen Massenzusammenhang zeigen und gleichzeitig von groſser Affinität zum O sind. — Hervorgehoben sei noch, daſs die Lichterscheinungen bei Ca sichtlich intensiver

waren, wenn das Ca-Stück mit einer O-Atmosphäre umgeben war. Man kann Wasserstoff oder Leuchtgas durch ein kräftiges Funkenbüschel entzünden. — Schläge bei K führen zu violetten Flammen und zu kleinen Rauchwolken von stechendem Geruch. Bei Li ist das Flammenbüschel auffallend häufig von einem Knall begleitet; die Färbung der Flamme ist zwar vielfach rötlich, doch ebenso oft ganz weiſs und besonders bei kräftigerem Schlage blendend. Die Lithiumwolken sind für die Atemorgane sehr lästig. — Roter P gab vereinzelte kurze Lichtgarben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 866—70. 10/3. [19/2.] Berlin.) BLOCH.

Otto Rabe, *Thalliumoxyde*. I. Abhandlung. I. *Braunes Thallioxyd*, Tl_2O_3. In stark alkal. Thallosalzlsgg. entsteht bei Zimmertemperatur durch 3—5%ig. H_2O_2 zuerst ein rotvioletter, in schwarze u. zum Schluſs in eine braune, feinkristallinische Form übergehender Nd. Überschüssiges H_2O_2 wird unter O_2-Entw. zersetzt. Der trockne Nd. schmilzt bei Rotglut zu bräunlichgelber Fl., ist in SS. ziemlich ll. Aus solchen Lsgg. entstehen durch Alkalien rötlichbraune schleimige Fällungen von Tl-Oxydhydrat. Die Ausbeute an dieser Substanz wird am gröſsten, wenn die Oxydation des Thallosalzes durch H_2O_2 ohne Erwärmung vor sich geht, H_2O_2 im Überschuſs allmählich zugesetzt wird, die Konzentration an Alkali ca. 3—5%, die des $Th^{\cdot\cdot}$-Salzes 2—3% beträgt. Das braune Tl_2O_3 erleidet beim Erhitzen mit SS. und W. eine Reduktion. — II. *Schwarzes Thallioxyd*, Tl_2O_3. Diese Verb. entsteht in gröſster Ausbeute bei 80—100°, wenn die Alkalikonzentration mindestens 10 bis höchstens 35% KOH, die $Th^{\cdot\cdot}$-Sulfatkonzentration 0,5—2% beträgt. Die Verb. ist ein feinkörniges, schwarzes Pulver, schmilzt bei Rotglut zu bräunlichgelber Fl., ist nahezu wasserfrei u. schwerer als die braune in 10—15%ig. H_2SO_4 u. HNO_3 unter teilweiser Reduktion l. In 10%ig. HCl ist die Löslichkeit gröſser, die Reduktion geringer. Unter Anwendung groſser Vorsichtsmaſsregeln, um z. B. Fehlerquellen durch Verdunstung von Xylol auszuschalten, ergab sich $D^{21}{}_4$. 9,65 für das braune u. 10,19 ($D^{22}{}_4$.) für das schwarze Oxyd. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 427—40. 19/3. [31/1.] München. Chem Lab. d. Mineralog. Inst.) MEUSSER.

Max Bertram, *Die Bogenspektren von Neodym und Praseodym*. Die groſse Verwandtschaft der Elemente *Neodym* und *Praseodym* lieſs es wünschenswert erscheinen, ihre Bogenspektren sorgfältig zu untersuchen. Dies geschah mit einem groſsen ROWLANDschen Konkavgitter von 16000 Linien pro Zoll u. 6,6 cm Krümmungsradius. Das Präparat wurde in einem Kohlenbogen von 6—8 Amp. und 220 Volt zum Leuchten gebracht und 5—45 Minuten lang exponiert. Das entstehende Spektrum wurde mit dem auf dieselbe Platte photographierten Fe-Spektrum verglichen. Die erhaltenen Wellenlängen vom äuſsersten Ultraviolett bis zu den D-Linien werden in sehr ausführlichen Tabellen wiedergegeben. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **4**. 16—43. März. [21/1.] Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

F. A. H. Schreinemakers u. **A. Filippo**, *Die Rubidiumchromate*. Im Anschluſs an frühere Arbeiten über Chromate (Chemisch Weekblad **1**. 329. 395. 837; **2**. 633; C. **1905**. II. 1066. 1067. 1486; vergl. auch S. 1224) berichtet Vf. über die vier Chromate des Rubidiums Rb_2CrO_4, $Rb_2Cr_2O_7$, $Rb_2Cr_3O_{10}$ und $Rb_2Cr_4O_{13}$. Daſs die Löslichkeit des Monochromats mit Temperaturerhöhung zunimmt, zeigt die folgende Tabelle:

T	—7,0°	0°	10,3°	20°	30°	40°	50°	60,4°
% Salz	36,65	38,27	40,225	42,422	44,114	46,13	47,44	48,90

Eine zweite Tabelle gibt die Zus. der Lsgg., die mit Eis im Gleichgewicht sind:

% Salz	0	0,949	7,215	9,872	15,576	20,027	24,283	30,153	34,341	36,65
Eispunkt	0°	—0,60°	—1,10°	—1,57°	—2,40°	—3,25°	—4,14°	—5,55°	—6,71°	ca. —7°

Die kryohydratische Temperatur ist ca. —7°. — Um eine Übersicht über das Verhalten der verschiedenen Chromate u. ihre gegenseitigen Umsetzungen bei 30° zu erhalten, wurde bei dieser Temperatur die Zus. der mit den verschiedenen Chromaten gesättigten Lsgg. bestimmt und tabellarisch und graphisch dargestellt. Danach sind es folgende Stoffe, die bei zunehmendem Chromsäuregehalt der Lsg. als feste Phase auftreten können: Rubidiumhydroxyd, Hydroxyd + Monochromat, Monochromat, Mono- + Dichromat, Di- + Trichromat, Trichromat, Tri- + Tetrachromat, Tetrachromat, Tetrachromat + Chromsäureanhydrid, Chromsäureanhydrid. Daraus folgt dann auch, dafs das Trichromat bei Zusatz von W. sich unter B. von Dichromat umsetzen mufs, und ebenso das Tetrachromat mit W. Tri- u. Dichromat bildet. Also darf man es, wenn man es rein haben will, weder mit W. waschen, noch an feuchter Luft liegen lassen.

Eine letzte Tabelle gibt eine Übersicht über die prozentuale Löslichkeit der verschiedenen Salze in W. bei 30°:

	Li	Na	K	Rb	NH_4
Oxyde	7,09	42	47	60,56	—
Halbchromat	—	41,3	—	—	—
Monochromat	49,98	46,63	39,36	44,14	28,80
Dichromat	56,6	66,4	15,34	9,47	32,05
Trichromat	—	ca. 80	Zers.	Zers.	Zers.
Tetrachromat	—	ca. 76	Zers.	Zers.	Zers.

Bemerkenswert ist noch, dafs alle Li- und Na-Chromate wasserhaltig sind, und alle K-, Rb- u. NH_4-Chromate wasserfrei. (Chemisch Weekblad **3**. 157—65. 17/3. [Februar.] Leiden. Anorg.-chem. Lab.) LEIMBACH.

Ém. Vigouroux, *Einwirkung von Siliciumchlorid auf Kobalt.* (Vgl. S. 123.) Beim Überleiten von Siliciumchlorid über reines, pulverisiertes Kobalt wird ersteres durch das Co unter B. von Kobaltchlorid und Kobaltsilicid, Co_2Si, reduziert. Bei 1200—1300° hört die Einw. des $SiCl_4$ auf, d. h. die Rk. ist beendigt, wenn die Legierung 19—20% gebundenes Si enthält. Dieses *Kobaltsilicid* besitzt die gleichen Eigenschaften wie die früher auf anderem Wege dargestellte Verb. von gleicher Zus.; D^0. 7,28, ist im Gegensatz zum Eisensilicid, Fe_2Si, nicht magnetisch und wird nur durch HF und Königswasser völlig angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 635—37. [12/3.*].) DÜSTERBEHN.

Stanley R. Benedict, *Einige Notizen über dreiwertiges Kobalt und Nickel.* Vf. hat früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 695; C. **1904**. II. 564) eine Methode zum Nachweis von Ni in Co-Salzen angegeben, die auf der B. von Kobaltioxalsäure beruht. Eine Lsg. von *Kobaltioxalsäure* kann auf folgende Weise erhalten werden: Durch Kochen einer Kobaltsalzlsg. mit wenig überschüssigem Na_2O_2 dargestelltes Kobaltihydroxyd wird auf dem Filter einigemal mit h. W. und dann mit Eiswasser ausgewaschen, bis der Nd. ganz kalt geworden ist. Dann wird eine kalte, gesättigte Oxalsäurelsg. mehrmals durch das Filter fliefsen gelassen. Ein beträchtlicher Teil des Kobaltihydroxyds löst sich unter B. einer grünen Lsg., deren Färbung vollkommen der einer Nickelosalzlsg. gleicht. Beim Erwärmen mit NaOH gibt die Lsg. einen schwarzen Nd. von Kobaltihydroxyd, bei mehrstündigem Stehen, sowie bei mehrere Minuten langem Kochen wird sie reduziert, wobei die grüne Färbung der Lsg. in Rosa übergeht. Die Reduktion wird in der Kälte auffallenderweise

durch die Ggw. von SO_2 oder H_2S nur wenig beschleunigt. Diese Indifferenz gegen Reduktionsmittel ist bei Ggw. von überschüssiger Sodalsg. noch gröfser. Wird die Lsg. mit überschüssigem $CaCO_3$ behandelt, bis sie neutral oder nahezu neutral geworden ist, von den überschüssigen Salzen abfiltriert u. im Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne verdampft, so wird ein Ca-Salz, $Ca_3Co_2(C_2O_4)_6 \cdot 6H_2O$, erhalten. Die Zus. entspricht dem von KEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 3101) auf anderem Wege dargestellten Ba-Salze. Das K-Salz der Kobaltioxalsäure kann schneller, als nach den von KEHRMANN (l. c.) u. MARSHALL (J. Chem. Soc. London **59**. 760) angegebenen Methoden auf folgende Weise erhalten werden: Eine neutrale Lsg. von Kobaltnitrat wird mit festem Kaliumoxalat im Überschufs versetzt u. erwärmt. Das zunächst ausfallende Kobaltoxalat löst sich bald in dem überschüssigen Kaliumoxalat unter B. einer tiefroten Lsg., die mit etwas Sodalsg. u. Bromwasser versetzt u. zum Sieden erhitzt wird. Es entsteht eine tief dunkelgrüne, bei starker Verd. nickelgrüne Lsg., die durch Behandlung mit überschüssigem festem $Ca(OH)_2$ von überschüssigem Oxalat befreit und nach dem Filtrieren mit A. gefällt wird. Wird eine Kobaltsalzlsg. in ähnlicher Weise mit etwas Glycerin u. Bromwasser behandelt, so entsteht eine schwarze Lsg., die gleichfalls eine Verb. des dreiwertigen Co enthält. Durch Ausfällen der Lsg. mit einem Gemisch gleicher Teile A. und Ä. wird eine schwarze, amorphe Substanz erhalten, deren Zus. wahrscheinlich der Formel $C_3H_5O_3Co$ entspricht. Mit Weinsäure wird eine ähnliche, weniger beständige Verb. erhalten.

Von Verbindungen des dreiwertigen Nickels ist bisher nur eine, aufser dem Hydroxyd, von TUBANDT (Z. f. anorg. Ch. **45**. 73; C. **1905**. I. 1631) elektrolytisch dargestellt worden. Eine Lsg. von *Nickeliacetat* kann leicht auf folgende Weise erhalten werden. Frisch gefälltes Nickelihydroxyd wird auf dem Filter zuerst mit h. W. u. dann mit Eiswasser ausgewaschen. Durch das Filter wird dann auf 0° abgekühlte, 90%ig. Essigsäure fliefsen gelassen. Die ersten Anteile des Filtrats sind grün gefärbt und enthalten kein dreiwertiges Ni, aber von einem bestimmten Zeitpunkt an wird das Filtrat kohlschwarz und gibt die für dreiwertiges Ni zu erwartenden Rkk. Alle Reduktionsmittel bewirken sofortige Reduktion, wobei die schwarze Färbung in Grün übergeht. Reduktion tritt auch nach kurzem Stehen und sofort beim Erwärmen ein, NaOH fällt schwarzes Nickelihydroxyd. Konz. Lsgg. von Wein- oder Citronensäure geben ähnliche, etwas unbeständigere Lsgg. Alle diese Lsgg. setzen unter sofortiger Reduktion Jod aus KJ frei, wirken aber auf KBr nicht ein. Durch Einw. von Essigsäure auf Nickelihydroxyd im Reagensglase kann eine solche Lsg. auffallenderweise nicht erhalten werden. Auch Kobaltihydroxyd löst sich auf dem Filter mit geringerer Reduktion, als im Reagensglase. Wahrscheinlich verhindert in den Poren des Filters eingeschlossener Luftsauerstoff die Reduktion. — Eine auffallende Erscheinung tritt auf, wenn Nickelihydroxyd auf dem Filter mit nahezu gesättigter (nicht zu stark abgekühlter) Kaliumdisulfatlösung behandelt wird. Die ersten Anteile sind (wie bei Essigsäure) grün gefärbt, diese Färbung verblafst allmählich, bis schliefslich ein praktisch farbloses Filtrat erhalten wird. Dieses farblose Filtrat enthält grofse Mengen Ni, das durch NaOH leicht nachgewiesen werden kann. Weitere Mengen Kaliumdisulfatlsg., die durch das Filter fliefsen gelassen werden, bewirken nun die B. eines rosafarbigen Filtrats, aus dem sich beim Stehen grüne Kristalle ausscheiden, während die Rosafärbung der Lsg. intensiver wird. Diese rosafarbige Lsg. ist ein starkes Oxydationsmittel. Sie setzt Jod u. Brom aus ihren Salzen sofort in Freiheit und macht auch, wenn auch langsamer, aus Chloriden Cl_2 frei. In der Lsg. ist entweder ein einfaches oder ein komplexes *Nickelisulfat* enthalten. Trotz ihres starken Oxydationsvermögens wird die Lsg. spontan weniger leicht reduziert, als die Lsg. des Acetats. In der Kälte bleibt die Lsg. mehrere Tage

lang rosa gefärbt, sie wird aber durch Reduktionsmittel in der Kälte, beim Kochen auch spontan sofort reduziert. NaOH fällt grünes Nickelohydroxyd, kein Nickelihydroxyd, was durch die bei der Einw. von NaOH auf das Disulfat auftretende Reaktionswärme veranlaſst wird. Die Färbung der Nickelisulfatlsg. gleicht fast vollkommen der Färbung einer verd. Kobaltosalzlsg. Da das dreiwertige Co in Form der Kobaltioxalate nickelgrüne Lösungen gibt, zeigen diese beiden Metalle, entsprechend dem Oxydationsgrade, eine genaue Umkehrung der Färbung. Nach mehrtägigem Stehen der rosafarbigen Nickelisulfatlsg. hört die Abscheidung grüner Kristalle auf, und es scheidet sich dann ein amorphes, ziegelrotes Pulver aus, während die Lsg. sich allmählich entfärbt. Dieses rote Pulver ist in W. unl., löst sich aber in SO_2-Lsg. leicht mit grüner Färbung. Es enthält dreiwertiges Ni und ist entweder das einfache Sulfat oder ein Alaun. Kobaltihydroxyd gibt mit Kaliumdisulfatlsg kein entsprechendes Kobaltisulfat. Es tritt vielmehr sofortige Reduktion ein. Das Kobaltisulfat scheint demnach unbeständiger zu sein, als das entsprechende Ni-Salz. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 171—77. Febr. Univ. of Cincinnati. Chem. Lab.) ALEXANDER.

F. Giesel, *Über β-Polonium.* (Nachtrag zu S. 996.) Das β-Polonium ist mit dem Radium E von Rutherford (Philos. Mag. [6] **10**. 290; C. **1905**. II. 957) identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1014. 24/3. [27/2.].) SCHMIDT.

W. Manchot, *Notiz über die Verbrennung des Kadmiums.* Der Rauch besteht nicht ausschlieſslich aus CdO, sondern enthält auch *Kadmiumsuperoxyd*, welches sich in einem darüber gehaltenen Becherglase mit angesäuertem KJ nachweisen läſst, wenn man das geschmolzene Metall mittels einer kleinen Stichflamme bei möglichst niedriger Temperatur verbrennt, ehe es sich mit einer Oxydschicht überzieht. Bei zu starkem Erhitzen wird die HJ-Lsg. wieder entfärbt, da mit dem Oxyd Metall destilliert. Das Cd schlieſst sich hierin den Alkalimetallen und dem Mg an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1170—71. 24/3. [15/3.].) HAHN.

T. F. Rutter, *Bemerkungen über die elektrolytische Darstellung und über die Eigenschaften der Vanado- und Vanadisalze. Vanadinsäure* läſst sich leicht nach Piccini und Marino (Z. f. anorg. Ch. **32**. 55; C. **1902**. II. 884) zu *Vanadosulfat* reduzieren, doch ist bisher die Darst. des festen Salzes nicht gelungen. Die Verwendung von Platinkathoden ist hierzu nicht zweckmäſsig, weil die freiwillige H_2-Entw. durch Vanadosulfat von Pt begünstigt wird. An Hg-Kathoden geht wegen der groſsen Überspannung die Reduktion leicht von statten; in Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ gelingt die Abscheidung des festen Doppelsalzes, $VSO_4(NH_4)_2SO_4 6H_2O$, in kurzer Zeit. Das Salz u. seine Lsgg. wirken stark reduzierend, z. B. auf AgBr. Vielleicht ist es daher möglich, Vanadosalze in der Photographie zu verwenden. Ag_2SO_4 u. $CuSO_4$ werden besonders leicht in gemeinsamer Lsg. zu Metall reduziert. Ähnlich günstig wie Hg wirkt eine Pb-Kathode. Will man die Reduktion der Vanadinsäure nur bis zur dreiwertigen Stufe treiben u. die Entstehung von Vanadosalz verhüten, so muſs man mit einer Elektrode mit geringer Überspannung, z. B. platiniertem Pt, elektrolysieren. Auch dreiwertiges Vanadisalz wirkt reduzierend, jedoch nicht mehr auf $CuSO_4$, dagegen noch auf Ag_2SO_4. Die Geschwindigkeit dieser Reduktion wird durch Cu-Salze katalytisch beschleunigt. (Z. f. Elektrochem. **12**. 230—31. 23/3. [9/3.] Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Marcel Delépine, *Einwirkung von Schwefelsäure in der Hitze auf die Platin- und Iridiumsalze in Gegenwart von Ammoniumsulfat.* (Vgl. S. 328 u. 534.) Setzt man die Auflsg. von Pt 40—50 Stunden fort, so erhält man auſserordentlich dunkel

gefärbte, in der Kälte braunrote, in der Hitze nahezu schwarze Lsgg.; 100 ccm S. können 2 g Pt lösen. Konz. H_2SO_4 besitzt also bei ihrem Kp. ein bedeutend größeres Lösungsvermögen als 95%ig. S. bei 250—260°, welche nach CONROY innerhalb 28 Stunden nur 0,04 g Pt löst. Die konz., längere Zeit gekochten Platinlsgg. werden durch Ammoniumsulfat nur unvollständig in der Siedehitze reduziert, da sich das Pt in der Lsg. anscheinend in der Form einer weniger leicht reduzierbaren Platoschwefelsäure befindet; es genügt indessen ein Zusatz von NH_4Cl, um die sd. Lsgg. völlig zu entfärben. Beim Verdünnen mit dem vierten Teil W. trüben sich diese Lsgg. bei 270—280° plötzlich und scheiden bei weiter fortgesetztem Erhitzen Metall ab. Die stark konz. Platinschwefelsäurelsgg. lassen nach einem Monat feine, orangerote Nadeln auskristallisieren, die an der Luft in ein Hydrat, orangerote Blättchen, übergehen.

Platin mit 10% Iridium wird in den ersten 8—10 Stunden weniger rasch angegriffen als reines Pt, späterhin wird dieser Unterschied geringer. Das Ir geht zusammen mit dem Pt in Lsg.; die Lösungsgeschwindigkeit wird durch einen Zusatz von Kaliumsulfat erhöht und kann 0,1 g pro Stunde und qdm bei 365° erreichen. — Zum Nachweis des Ir in der Lsg. zers. man das Platinsulfat durch Ammoniumsulfat, eventuell unter Zusatz von NH_4Cl; nach 4—5-stdg. Erhitzen ist das Pt in Form von Platinschwamm, welcher nur sehr wenig Ir enthält, ausgefällt, während die S. eine schön grüne Farbe angenommen hat. Bleibt diese Färbung aus, so kann man das Ir noch dadurch nachweisen, daſs man der erkalteten S. so viel HNO_3 zusetzt, daſs nach dem Aufkochen noch nitrose Dämpfe vorhanden sind. Die grüne Färbung macht dann einer prächtigen, weit intensiveren, violetten Platz. Auf diese Weise läſst sich leicht die Ggw. von Ir in den angeblich reinen Platinchloriden des Handels nachweisen, nachdem man sie längere Zeit mit ammoniumsulfathaltiger H_2SO_4 gekocht hat. Umgekehrt scheidet ein Iridiumchlorid beim Erhitzen mit H_2SO_4 sein gesamtes Pt, kaum gemischt mit Ir, ab. Auf Zusatz von 1 Vol. W. zur gefärbten S. verschwindet die violette Farbe, um auf Zusatz von konz. H_2SO_4 oder P_2O_5 wieder zu erscheinen.

Aus den grünen schwefelsauren Lsgg. lassen sich die Ammoniumsalze zweier komplexer Iridoschwefelsäuren, einer grünen und einer braunen, gewinnen. Zur gleichen Klasse von Verbb. gehört das von LECOQ DE BOISBAUDRAN beschriebene grüne Salz, so daſs zur Zeit 3 Arten von stark gefärbten Salzen komplexer Iridoschwefelsäuren bekannt sind. 1. Blaugrüne Salze, welche durch Ba- und Sr-Salze blau gefällt und durch NH_3 in der Kälte langsam mit violetter Farbe zers. werden (Salz von LECOQ DE BOISBAUDRAN). — 2. Grüne Salze, welche in neutraler Lsg. durch Ba-Salze nicht, in alkal. Lsg. grünlichbraun gefällt werden und mit NH_3 eine olivbraune, mit der Zeit eine mehr grüne Nuance annehmende Lsg. geben, die, obgleich sie alkal. ist, durch $BaCl_2$ nicht mehr gefällt wird. — 3. Olivbraune Salze, welche in neutraler Lsg. durch $BaCl_2$ nicht, in ammoniakal. Lsg. braun gefällt werden; die Farbe der Lsg. wird auf Zusatz von Alkali etwas dunkler. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 631—33. [12/3.*].) DÜSTERBEHN.

S. M. Jörgensen und **S. P. L. Sörensen**, *Über eine neue, mit Magnus' grünem Salze isomere, rote Verbindung.* Die rote Verb. wurde zufällig von N. BJERRUM beobachtet; sie bildet sich in Lsgg. von K_2PtCl_4 und Pt''-Diaminchlorid, die nicht mehr als 1 g Salz in 1 l enthalten, beim langsamen Zusammengieſsen. Die Fl. muſs stetig bewegt werden. Aus 5 g K_2PtCl_4 wurden 6,9 g Salz erhalten. Es ist rosenrot und besteht aus mkr. undeutlichen Nadeln. Besser ausgebildete Kristalle erhält man, wenn man das kürzlich beschriebene (S. 1226) chamoisfarbene Platodimethylamin-Ammin-Platochlorid mit k. W. behandelt und zu 1 l des bräunlichen Filtrats 1 g Pt''-Diamminchlorid als feines, durch A. gefälltes Pulver zusetzt. In sehr verd.

Lsg. scheidet es sich dann mit dunkler Farbe als tetragonale Prismen mit der Pyramide zweiter Ordnung aus. Große Verdünnung ist übrigens zur B. des roten Salzes nicht nötig, wenn Pt''-Diamminchlorid als feines Pulver angewendet wird. Eine Lsg. des letzeren mit einigen Tropfen NH_3 u. K_2PtCl_4 gibt rotes, ohne NH_3 grünes Salz. Die Vff. vermuteten, daß die B. des grünen Salzes von der Ggw. einer geringen Menge K_2PtCl_6 herrühren könnte, und fanden die Bestätigung dieser Vermutung in einer darauf gerichteten Versuchsreihe bestätigt. Das rote Salz ist wasserfrei und von gleicher Zus. wie das grüne u. wie dieses $PtCl_2$-Doppelsalz von Pt-Diammin. Beim Kochen mit W. geht es in die grüne Form über, der umgekehrte Prozeß gelang nicht, trocken ist es beständig. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 441—45. 19/3. [19/1.] Kopenhagen. Lab. der Polyt. Lehranst.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Georg Kaßner, *Beitrag zur Kenntnis der Diffusion der Gase.* Reines, 0,6°/₀ CO enthaltendes *Methan* wurde in verschiedener Weise aufbewahrt, um zu sehen, wie sich die Zus. des Gases im Laufe der Zeit gestalten würde. Probe *A* wurde in eine mit 2 eingeschliffenen und gefetteten Hähnen versehene Röhre (Schlagwetterröhre) eingefüllt. Nach 2 Jahren hatte sich die Zus. des Gases nicht wesentlich geändert. Da das zur Analyse erforderliche Gasquantum damals durch W. aus der Röhre verdrängt worden war, blieb der Rest des Gases in Berührung mit W. Nach weiteren 3 Jahren enthielt der Gasrest nur noch 84,1°/₀ Methan. Probe *B* wurde in eine enghalsige Flasche von ca. 500 ccm Fassungsvermögen gebracht, der Stöpsel eingefettet u. mit einer Paraffinschicht überzogen. Nach 5 Jahren enthielt diese Probe noch 94,8°/₀ Methan. Probe *C* wurde in einem umgekehrt mit dem Halse in ein mit W. gefülltes Becherglas tauchenden Glaskolben aufbewahrt, wobei der Kolben auf dem Rande des Becherglases auflag. Im Laufe von 5 Jahren hatte das Volumen des Gases deutlich abgenommen; das Gas selbst enthielt nur noch 23,3°/₀ Methan. (Arch. der Pharm. **244**. 63—66. 13/3. Münster. Pharm. Abt. d. Chem. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

Carl Neuberg, *Die Hydrierung des Cholesterins.* Die *Reduktionsprodukte des Cholesterins* haben ein größeres physiologisches Interesse, da einige von ihnen (Koprosterin und Hippokoprosterin) im Organismus gewisser Tiere, z. B. im Darmkanal des Pferdes, entstehen. — Als Ergänzung seiner vorläufigen Angaben in der SALKOWSKI-Festschrift (S. 281; C. **1904**. II. 1434) teilt Vf. nunmehr mit, daß er mit Hilfe des von ihm l. c. angedeuteten, inzwischen auch von DIELS u. ABDERHALDEN (S. 1228) benutzten Verf. der Reduktion mit Na + Amylalkohol ebenso wie die Genannten zu einem *Dihydrocholesterin*, $C_{27}H_{48}O$, gelangt ist. Die von ihm erzielte Ausbeute betrug 30—50°/₀ der Theorie; er empfiehlt, das Rohprod. neben Ätzkalk zu trocknen, bezw. aus A. kristallisieren zu lassen, da auf diesem Wege am einfachsten der manchmal anhaftende Geruch nach Valeriansäure zu beseitigen ist. Prismatische Kriställchen aus A.; F. (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens) 119 bis 124°; sll. in Chlf., Bzl., Ä., Essigester, schwerer in Alkoholen, Lg.; die SALKOWSKIsche Cholesterinprobe fällt negativ aus, und nur ganz langsam zeigen sich schwache Rötung u. Fluoreszenz; bei der OBERMÜLLERschen Probe tritt nur schwache Bläuung ein; bei der Rk. mit δ-Methylfurfurol wird meist nur eine Gelbfärbung, bei größeren Substanzmengen dagegen die typische Himbeerfärbung und auch der charakteristische Absorptionsstreifen sichtbar; $[\alpha]_D = +18,35°$. — Die Frage nach der *Identität des Dihydrocholesterins mit dem Koprosterin* möchte Vf. im Gegensatz zu DIELS u. ABDERHALDEN noch offen lassen, da der F. des *synthetischen Dihydro-*

derivats durch kleine Mengen Cholesterin stark herabgedrückt wird, und deshalb möglicherweise das natürliche Prod. bisher in völlig reinem Zustande noch gar nicht bekannt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1155—58. 24/3. [12/3.] Berlin. Chem. Abteil. d. Pathol. Inst.) STELZNER.

Oswald Silberrad und **Bertram James Smart**, *Studien über Stickstoffjodid. III. Die Einwirkung von Methyl- und Benzyljodid.* Nach den älteren Unterss. von STAHLSCHMIDT (POGGENDORFFs Ann. **119**. 421) findet die Rk. zwischen *Jodstickstoff* und Jodmethyl nach folgender Gleichung statt:

$$2NJ_3 + 6CH_3J = N(CH_3)_4J_5 + NH_4J + 2CHJ_3.$$

Da diese Annahme mit der neuerdings für Jodstickstoff aufgestellten Formel $NJ_3 : NH_3$ (SILBERRAD, J. Chem. Soc. London **87**. 55. 66; C. **1905**. I. 206. 722) nicht übereinstimmt, wurden erneute Unterss. angestellt. Die B. von *Tetramethylammoniumpentajodid* wurde bestätigt und dessen Natur durch direkte Darst. aus Tetramethylammoniumjodid und Jod bewiesen. Dagegen entsteht *Jodoform* nicht durch Einw. von CH_3J auf Jodstickstoff, sondern aus dem von STAHLSCHMIDT verwendeten A. In der vorliegenden Arbeit wurde A. ausgeschlossen. Jodstickstoff wurde aus NH_3 und Chlorjod dargestellt und unter W. mit überschüssigem CH_3J behandelt. Es entstand Tetramethylammoniumpentajodid, Ammoniumjodid u. -jodat und freies Jod. Nach der quantitativen Unters. verläuft die Rk. nach folgender Gleichung:

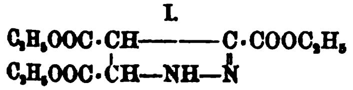
$$6N_2H_3J + 24CH_3J + 3H_2O = 6N(CH_3)_4J_5 + 5NH_4J + 3J_2 + NH_4JO_3.$$

Tetramethylammoniumpentajodid, $N(CH_3)_4J_5$, entsteht entweder durch die vorher behandelte Rk. oder aus dem einfachen Jodid und der berechneten Menge Jod in alkoh. Lsg. Grüne Kristalle. F. 126—127°.

Benzyljodid reagiert leicht mit feuchtem Jodstickstoff. Die Natur der Prodd. variiert jedoch mit der angewandten Menge Benzyljodid. Verwandelt man 42 ccm einer wss. Lsg. von Chlorjod (1 ccm = 0,36 g) mit NH_3 in Jodstickstoff und läfst letzteren nach dem Auswaschen feucht mit 26 g Benzyljodid im Dunkeln bei 10° reagieren, so entsteht *Tribenzylammoniumpentajodid*, $N(C_7H_7)_3HJ_5$. Grüne Kristalle. F. 121—122°; wl. in A. Zers. sich beim Umkristallisieren teilweise. Verfährt man in gleicher Weise, nimmt aber auf 50 ccm der gleichen Chlorjodlsg. 42 g Benzyljodid, so entsteht *Tribenzylammoniumdijodid*, $N(C_7H_7)_3HJ_2$. Rote Prismen. F. 115 bis 116°; zll. in A. Beim Schütteln mit Jodkaliumlsg. geht das grüne Pentajodid in das rote Dijodid über. Umgekehrt liefert das Dijodid mit alkoh. Jodlsg. das Pentajodid, und beide lassen sich direkt aus Tribenzylaminjodhydrat mit der berechneten Menge Jod darstellen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 15—16. 29/1.; J. Chem. Soc. London **89**. 172—79. Februar. Woolwich. Royal Arsenal. Research Lab.) POSNER.

Oswald Silberrad u. **Charles Smart Roy**, *Stufenweise Zersetzung des Diazoessigesters.* Im Anschlufs an frühere Veröffentlichungen (J. Chem. Soc. London **81**. 598; C. **1902**. I. 747) über die Polymerisation des Diazoessigesters beschäftigt sich vorliegende Arbeit mit dem freiwilligen Zerfall dieser Verb. Wenn *Diazoessigsäureäthylester* bei gewöhnlicher Temperatur dem Licht ausgesetzt wird, tritt allmähliche Stickstoffentwicklung ein, u. im Verlauf einiger Jahre erscheinen dicke, farblose, rhombische, rohrzuckerähnliche Kristalle. Dieselben erwiesen sich als *4,5-Dihydropyrazol-3,4,5-tricarbonsäuretriäthylester* (I.). Die B. dieser Verb. kann durch dreitägiges Erhitzen auf dem Wasserbad beschleunigt werden. Farblose Nadeln aus A. F. 97,5°; wl. in W.; ll. in Ä., A. und Chlf. Durch Verseifung entsteht die zugehörige S. die

I.



durch das Silbersalz, $C_6H_3O_6N_2Ag_3$, identifiziert wurde. Ca-Salz. Weiſser, krist. Nd. — Derselbe Ester entsteht leicht, wenn man Diazoessigester mit Kupferstaub gelinde erwärmt. Zur Mäſsigung der sehr heftigen Rk. wird der Diazoester mit dem gleichen Mol. absol. Ä. verdünnt. Die Rk. beruht offenbar auf der intermediären B. von Fumar- oder Maleïnsäureester. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 15. 29/1.; J. Chem. Soc. London **89**. 179—82. Febr.) POSNER.

B. Menschutkin, *Über Ätherate von Halogenverbindungen des Magnesiums. IV. Einwirkung des Wassers auf die Ätherate; Löslichkeit des Magnesiumbromids und -jodids in Wasser.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1161—85. — C. **1906**. I. 646.) v. ZAWIDZKI.

B. Menschutkin, *Über Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums. V. Einwirkung von Estern; Verbindungen des Magnesiumbromids und Magnesiumjodids mit Estern.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1186—1216. — C. **1906**. I. 647.) v. ZAWIDZKI.

Julius Petersen, *Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren.* IV. (Vgl. Z. f. physik. Ch. **33**. 99. 295. 698; C. **1900**. I. 1057. 1191; II. 171.) Eine schwach saure, 25%ige Lsg. des K-Salzes der *Äthylmethylessigsäure* lieferte bei der Elektrolyse mit $^1/_2$ Amp. bei 0° Trimethylcarbinol, den Trimethyläthylcarbinolester der Methyläthylessigsäure, 3,4-Dimethylhexan und β-Butylen:

I. $2C_4H_9\cdot COOH = 2C_4H_9\cdot COO + H_2$. II. $2C_4H_9\cdot COO = (C_4H_9)_2 + 2CO_2$.
III. $2C_4H_9\cdot COO = C_4H_9\cdot COOC_4H_9 + CO_2$. IV. $2C_4H_9\cdot COO = C_4H_9COOH + C_4H_8$.

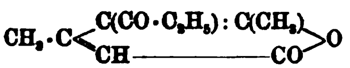
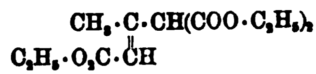
Eine Lsg. von 15 g *Laurinsäure* ($C_{11}H_{23}\cdot CO_2H$), und 5 g K_2CO_3 in 75 ccm W. und 50 ccm A. von 96%, welcher nochmals 5 g Laurinsäure zugesetzt waren, ergab bei der Elektrolyse unter einer Stromstärke von 0,84 Amp. (2 Pt-Elektroden von je 3 × 5 cm) bei 45—50° hauptsächlich *Dokosan*, $C_{22}H_{46}$, (schuppenförmige Kristalle aus A., l. in ca. 25 Tln. sd. A.) u. wenig eines Esters, der vielleicht $C_{11}H_{23}CO_2C_{11}H_{23}$, wahrscheinlicher jedoch Laurinsäureäthylester war; die Materialausbeute betrug hierbei etwa 90%, die Stromausbeute etwa 45%. — Aus einer analog dargestellten wss.-alkoh. Lsg. des K-Salzes der *Myristinsäure*, ($C_{13}H_{27}\cdot CO_2H$) entstanden bei der Elektrolyse mit 0,96% bei etwa 55—60° hauptsächlich *Hexakosan*, $C_{26}H_{54}$ (schuppenförmige Kristalle aus Bzl., F. 56,6°, wl. in A., ll. in Bzl.) und wenig Myristinsäureäthylester (?); die Materialausbeute betrug 89,1%, die Stromausbeute 33,7%. — Aus wss.-alkoh. Salzlsg. der *Palmitinsäure*, $C_{15}H_{31}\cdot CO_2H$, wurden unter Anwendung von 0,98 Amp. bei etwa 70° erhalten hauptsächlich *Triakontan*, $C_{30}H_{62}$ (Kristalle aus Ä. oder Bzl., F. 66,1°) und wenig Palmitinsäureäthylester (?); die Materialausbeute betrug 88,1%, die Stromausbeute 30%; in gleicher Weise wurden aus *Stearinsäure*, $C_{17}H_{35}\cdot CO_2H$, mit 0,98 Amp. bei 75° erhalten, 73,6% *Tetratriakontan*, $C_{34}H_{70}$ (Kristalle aus Ä., F. 72,9°) bei einer Stromausbeute von nur 27,6%. Die FF. der letzten 3 Paraffine stehen im besten Einklang mit den von KRAFFT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1718) bestimmten FF. der naheliegenden Homolgen.

Aus den Gasanalysen ergibt sich, daſs bei Methyläthylessigsäure die entwickelten Butylenmengen sowohl mit der Stromdichte als auch mit der Verdünnung der Salzlösung, die O-Mengen allein mit zunehmender Verdünnung der Lsg. wachsen. Bei sämtlichen vier untersuchten *Valeriansäuren* wächst die entwickelte Butylenmenge mit der Stromdichte, aber sie ist sehr verschieden groſs, Trimethylessigsäure gibt die gröſste Menge, dann folgen in der Reihe Methyläthylessigsäure, Isovaleriansäure und die n. S. Der Einfluſs der Konzentration zeigt sich darin, daſs für alle 4 Säuren die entwickelten Butylenmengen ein Maximum bei einer bestimmten

Verdünnung erreichen u. dann bei fortgesetzter Verdünnug abnehmen, die Maxima aber bei höchst verschiedenen Konzentrationen der einzelnen SS. eintreffen. Die entwickelten O-Mengen sind von den Stromdichten fast unabhängig; dagegen übt die Konzentration bisweilen, besonders bei Isovaleriansäure u. Trimethylessigsäure, sehr starken Einflufs aus. (Z. f. Elektroch. **12**. 141—45. 2/3. [4/2.] Kopenhagen. Elektrochem. Lab. der polytechn. Lehranstalt.) Bloch.

E. Jungfleisch und **M. Godchot**, *Über das Dilaktid der l-Milchsäure*. (Vgl. S. 1150 und C. **1905**. II. 542.) Die Darst. des *l-Dilaktids* erfolgt in gleicher Weise, wie diejenige des d-Dilaktids, jedoch dürfen höchstens 10 g l-Milchsäure auf einmal in Arbeit genommen werden. Man erhitzt die l-Milchsäure zuerst im Vakuum auf 70° unter Einleiten eines trocknen Luftstromes u. destilliert sie dann zwischen 150 und 155° über. Das Destillat besteht hier zum Unterschied gegen dasjenige der d-Milchsäure stets aus einem Gemisch von l- und d + l-Dilaktid, welches durch fraktionierte Kristallisation, am besten aus Ä., in dem das d + l-Dilaktid schwerer l. ist, getrennt werden kann. Die l-Milchsäure, bezw. das l-Dilaktid wird also durch die Hitze viel schneller racemisiert, als die d-Milchsäure, bezw. das d-Dilaktid. Das l-Dilaktid gleicht in seinen physikalischen u. chemischen Eigenschaften völlig dem d-Dilaktid. Orthorhombische, hemiëdrische Kristalle mit dem d-Dilaktid entgegengesetzt gelagerten Flächen, F. 95°, Kp_{25}. ca. 150°, sehr hygroskopisch, $[\alpha]_D^{16}$ = +281° 6′ (in Bzl.; c = 0,8158), +268° (c = 0,4079), +231° (c = 0,2039); das Drehungsvermögen nimmt also mit zunehmender Verdünnung der Lsg. ab. W. spaltet das l-Dilaktid in der Kälte langsam, rascher bei 100° zunächst in die stark rechtsdrehende l-Laktylmilchsäure, darauf in die schwach linksdrehende l-Milchsäure, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden SS. eingetreten ist. Gleiche Mengen von l- und d-Dilaktid vereinigen sich zum d + l-Dilaktid, F. 120°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 637—39. [12/3*.].) Düsterbehn.

Franz Feist, *Carbacetessigester und Isodehydracetsäureester*. (Zum Teil in Gemeinschaft mit **Otto Beyer**.) Über die Frage nach der von Hantzsch (Liebigs Ann. **221**. 1; Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1310; vergl. Polonowska, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2402) behaupteten, von Genvresse (Ann. Chim. Phys. [6] **24**. 88) bestrittenen Identität des von Duisberg (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1387; Liebigs Ann. **213**. 177) dargestellten *Carbacetessigesters*, $C_8H_{10}O_3$, und des von Hantzsch (l. c.) erhaltenen *Isodehydracetsäureesters* (Dimethylcumalinsäureesters I.) geben die Beobachtungen bei der Spaltung der Ester durch Alkalien keine Aufklärung. Nach

I.  II. 

Hantzsch entsteht aus dem Isodehydracetsäureester mit überschüssigen wss. Alkalien in der Wärme die bei 140° schm. Homomesakonsäure, $COOH\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot COOH$. An Stelle dieser S. erhielten Anschütz, Bendix u. Kerp (Liebigs Ann. **259**. 153) bei der Wiederholung des Hantzschschen Vers. als Hauptprod. eine zweibasische S. $C_{10}H_{12}O_4$ vom F. 221° neben einer einbasischen, bei 148° schm. S. Nach Genvresse gibt der Isodehydracetsäureester mit Alkalien die Anschützschen SS., sein Carbacetessigester mit KOH oder Barytwasser zwei geometrisch isomere, bei 115—116°, bezw. 141° schm. *Acetcrotonsäuren* (*β-Methylglutakonsäuren*, *3-Methyl-3-pentendisäuren*), $C_6H_8O_4$, für welches Genvresse die von Hantzsch der Homomesakonsäure zugeschriebene Konstitutionsformel beansprucht. Die Identität letzterer S. mit der bei 141° schm. S. wurde aber wegen der Verschiedenheit der Salze von ihm verneint. Die bei 115—116° schm. S. betrachtet er als die trans-Form,

die bei 141° schm. als die cis-Form. — Die Berechtigung letzterer Annahme weist der Vf. durch Synthese der bei 115—116° schm. S. nach.

Durch die hiermit erfolgte Sicherstellung der Methylglutakonsäure als Spaltungsprodd. des Carbacetessigesters erhält die Ansicht von GENVRESSE gegenüber der Ablehnung von HANTZSCH in diesem Punkte ihre Berechtigung.

Der Vf. sah sich daher veranlaſst, die Identität der Esters aufs neue zu prüfen, indem er alle früher mit dem Isodehydracetsäureester vorgenommenen Umwandlungsrkk. mit dem Carbacetessigester u. umgekehrt anstellte. — Beide Ester sind identisch. Nach dem DUISBERG-GENVRESSEschen Verf. ist der Ester schwer von den Nebenprodd. zu befreien, wird aber in besserer Ausbeute als nach der HANTZSCHschen Methode erhalten, bei der in reichlicher Menge freie Isodehydracetsäure entsteht. — Die GENVRESSEschen Chlor- und Bromderivate, sowie seine Formel des Carbacetessigesters sind zu streichen. — Durch sehr konz. Alkalien wird der Ester in die ANSCHÜTZschen SS. gespalten; durch alkal. Lsg. geringerer Konzentration entstehen aus ihm die beiden, von GENVRESSE beschriebenen β-Methylglutakonsäuren, und zwar bei längerem Kochen vorwiegend die trans-Form. — Die cis-β-Methylglutakonsäure ist mit der HANTZSCHschen Homomesakonsäure identisch.

Nach dem DUISBERG-GENVRESSEschen Verf. wurden aus 1 kg Acetessigester (und HCl-Gas) neben 108 g aus W., A., Essigester etc. bestehenden Vorlauf 390 bis 420 g *Carbacetessigester* (vergl. Tabelle im Original), ferner ca. 10 g einer Fraktion vom Kp_{80}. 200—220° erhalten, die beim Erkalten erstarrte und durch fraktionierte Kristallisation aus CS_2 in *Isodehydracetsäure* und die *Anhydroverb. aus Isodehydracetsäure und Isodehydracetsäureester*, $C_{18}H_{22}O_9$ (F. 61°), zerlegt wurde. Die Anhydroverb. ist entgegen den Angaben von HANTZSCH unter vermindertem Druck unzers. destillierbar. In dem Destillationsrückstand verblieben Isodehydracetsäure und ihr Ester. — Die alkoh. Lsg. des Esters gibt mit $FeCl_3$ keine Rotfärbung. — Der Carbacetessigester bildet mit Br in Chlf. oder CS_2 den *Bromisodehydracetsäureester*, $C_{10}H_{11}BrO_4$ (HANTZSCH, l. c.; FEIST, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 754). Monokline Kristalle vom F. 87°, nicht 85,5°, wie früher angegeben. — Zur Identifizierung wurde der Bromester durch wss. KOH in Methyltrimethenyldicarbonsäure, $C_6H_6O_4$ (F. 200°; FEIST, l. c.; vergl. JONES, J. Chem. Soc. London **87**. 1062; C. **1905**. II. 763; BUCHNER, SCHROEDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 790; C. **1902**. I. 759) übergeführt. — Aus Isodehydracetsäure in äth. Lsg. u. Sulfurylchlorid wurde der *Chlorisodehydracetsäureester*, $C_{10}H_{11}ClO_4$, erhalten, welcher nach der gleichen Methode auch aus dem Carbacetessigester entstand u. denselben F. wie die Verb. $C_8H_9ClO_3$ von GENVRESSE, zeigte. Kristalle aus PAe.; F. 57—58°.

Beim Erhitzen des Carbacetessigesters mit einer heiſs gesättigten BaOH-Lsg., etwas mehr als 1 Mol. auf 1 Mol. des Esters, bis nahe zum Sieden schieden sich nach dem Ausfällen des Barytüberschusses durch CO_2 aus der filtrierten Lsg. kristallisierte Ba-Salze ab, die durch Zerlegen mit H_2SO_4 ein Gemisch der beiden von GENVRESSE beschriebenen β-Methylglutakonsäuren gaben. Genau so verlief die Spaltung der nach HANTZSCH-ANSCHÜTZ aus Acetessigester und konz. H_2SO_4 dargestellte Isodehydracetsäure. — Der F. der cis-Säure, den GENVRESSE zu 141° angibt, erhöht sich durch wiederholtes Umkristallisieren auf 146,5°. — Dieselben SS. wurden beim Übergieſsen des Isodehydroacetsäureesters mit 3—4 Mol. doppelt n. NaOH u. nachfolgendem Erwärmen erhalten; ihre Trennung erfolgte durch fraktionierte Extraktion mit k. Ä. und k. Chlf., in welchen die cis-Säure wl. ist als die trans-Säure. Das Verhältnis, in dem beide SS. entstehen, ist von der Dauer des Erhitzens und der Laugenmenge abhängig, indem die zunächst gebildete labile cis-Verb. durch längere Alkaliwrkg. allmählich in die trans-Säure übergeht. — 1,6 g cis-Säure gaben bei 2—3-stdg. Kochen mit 13,5 ccm 20%ig. NaOH 1,4 g trans-Säure. — Die erfolglosen Verss., die GENVRESSE und ANSCHÜTZ mit seinen Mitarbeitern

zur Darst. der SS. aus dem Isodehydracetsäureester mit NaOH anstellten, sind auf die Anwendung zu konz. Alkalien zurückzuführen.

Durch Verseifung des aus Tetrolsäureester u. Na-Malonsäureester erhaltenen Methylcarboxylglutakonsäureesters wurde die *trans-β-Methylglutakonsäure* erhalten, die sich als identisch mit der bei 115—116° schm. S. von GENVRESSE erwies. — Das aus einer Lsg. von 4,1 g Na in absol. A., 28 g Malonsäureester u. 20 g Tetrolsäureester erhaltene Na-Salz gab beim Zers. der wss. Lsg. mit H_2SO_4 u. Ausäthern ein Öl, das neben anderen Prodd. den *Tricarbonsäureester* (II.) enthielt. Durch Erwärmen des Rohöles mit einer Lsg. von 40 g NaOH in 160 g W. wurde die *trans-β-Methylglutakonsäure* (III.) gebildet. Sie entfärbt Sodapermanganat sofort, Brom-Chlf.-Lsg. langsam, schneller Bromwasser; zers. sich über ihren F. erhitzt bei 195°, gibt mit Cu-Acetat, Pb-Acetat, $HgNO_3$, $HgCl_2$, $FeCl_3$, $MnCl_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$ Fällungen. — $C_6H_6O_4 \cdot Ca + 4H_2O$. Sll. blumenkohlähnliche Aggregate oder farblose, glasige M. — $C_6H_6O_4 \cdot Ba + 3^1/_2 H_2O$. (Aus der aus Isodehydracetsäure dargestellten S.) Sll. Pulver. — $C_6H_4O_4 \cdot Ba + 3H_2O$ und $C_6H_4O_4 \cdot Ba + 2H_2O$ (aus

III. $\begin{array}{l} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot COOH \\ HOOC \cdot \overset{\|}{C} \cdot H \end{array}$ IV. $\begin{array}{l} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot COOH \\ H \cdot \overset{\|}{C} \cdot COOH \end{array}$

der synthetischen S.). — $C_6H_6O_4Ag_2$. Ziemlich lichtbeständiger Nd., l. in h. W. unter teilweiser Zers. — $2C_6H_6O_4Ag_2 + AgOH + H_2O$. In h. W. ll. — Die S. gab bei 10 tägigem Stehen von konz. HBr im Rohr die bei 129° schm., aus W. kristallisierende S. $C_6H_9BrO_4$ (*β-Methyl-β-bromglutarsäure?*), die beim Kochen mit Na_2CO_3 in geringer Menge eine Methylglutakonsäure vom F. 140° (cis-Form) gab.

Der nach GENVRESSE aus dem Rohgemisch der Methylglutakonsäuren durch HCl in absol. alkoh. Lsg. dargestellte *Diäthylester*, $CH_3 \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, sd. bei 244—246°. — Er gab mit Brom in Bzl. oder Chlf. den *Dibrommethylglutarsäureester* (*2,3-Dibrom-3-methylpentandisäureester*), $C_{10}H_{16}O_4Br_2$, als nicht destillierbares Öl. — Bei $2^1/_2$-stdg. Kochen mit wss. KOH (8 Mol.) gab der Ester ein Gemisch der beiden Methylglutakonsäuren (vorwiegend der trans-Form). — Beim Kochen des Esters mit 4 Mol. KOH in W. wurde der *β-Methyl-α-oxyglutakonsäureester*, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, erhalten; er sd. zwischen 259° und 270°.

Für die *Homomesakonsäure* und die *cis-β-Methylglutakonsäure* (IV.) hat der Vf. die Angaben von HANTZSCH, von GENVRESSE und seine eigenen Beobachtungen in einer Tabelle zusammengestellt. Da die Schmelzpunktsdifferenzen auf die ungenügende Reinheit der GENVRESSEschen S. und die Differenzen im Aussehen und Kristallwassergehalt der Salze auf die Art der Darst. zurückzuführen sind, so ergibt sich aus ihr die Identität der beiden oben genannten SS. — $Ca \cdot C_6H_6O_4 + 4H_2O$. Fein kristallinisch, ll. — $Ba \cdot C_6H_6O_4 + 5H_2O$. Schuppige Blättchen. — $Cu \cdot C_6H_6O_4 + 2H_2O$. Hellblaugrüner, in h. W. wl. Nd.

Zur Wiederholung der ANSCHÜTZschen Verss. wurden je 5 g Isodehydracetsäureester bei 100° mit einer h. Lsg. von 13 g KOH in 4,5 ccm W. 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt oder 15 g Ester mit einer Lsg. von 40 g KOH in 67,3 g W. 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach Entfernung der Nebenprodd. durch schwaches Ansäuern mit HCl und Ausäthern wurde die mit konz. HCl stark angesäuerte Lsg. wiederholt mit Ä. ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wurde nach dem Eindampfen und Trocknen in Wasser aufgeschlämmt, der hierin unl. Anteil mit Chlf. gewaschen und aus heißem W. umkristallisiert. Das erhaltene kristallinische Prod. stellte die hoch schm. ANSCHÜTZsche S. dar und schm. bei 234° (ANSCHÜTZ 221°). Aus ihren Mutterlaugen wurde durch Eindampfen u. Wiederholung des Schlämmprozesses die zweite, bei 149° schm. S. erhalten. — Der DUISBERG-

GENVRESSEsche Carbacetessigester gab bei gleicher Behandlung mit KOH dieselben Prodd. — Da die S. vom F. 234° infolge ihrer Schwerlöslichkeit zur Molekulargewichtsbest. sich nicht eignete, so wurde diese an dem von ANSCHÜTZ dargestellten *Methylester* (F. 71°) ausgeführt. Aus den gefundenen Zahlen 306,5 und 306 ergab sich, daſs die Minimalformel $C_5H_5O_2 \cdot CH_3$ (Mol.-Gew. 112) zu verdreifachen ist, dem Ester also die Formel $C_{15}H_{15}O_6(CH_3)_3$ (Mol.-Gew. 334), u. der demnach dreibasischen ANSCHÜTZschen S. die Bruttoformel $C_{15}H_{18}O_6$ oder $C_{15}H_{16}O_6$ zukommt. (LIEBIGs Ann. **345**. 60—99. [4/12. 1905.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Franz Feist, *Beiträge zur Kenntnis des Tetrolsäureesters.* CLAISEN (LIEBIGs Ann. **297**. 16; C. **97**. II. 833; LAPWORTH, C. **1900**. II. 173) fand, daſs negative Gruppen durch ·C:C·-Gruppen hindurch eine Art labilmachender Fernwirkung ausüben können, z. B. die $\cdot CO_2 \cdot C_2H_5$-Gruppe des Crotonsäureesters, $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ auf die H-Atome des Methyls. Der Vf. hat bei dem *Tetrolsäureester* erfolglos versucht, eine ähnliche Fernwirkung durch die Gruppe zweier dreifach gebundener C-Atome (·C⋮C·) hindurch festzustellen. Bei den Kondensationsverss. des Esters mit Benzaldehyd, Aceton etc. entstanden gewöhnlich ölige, nicht näher charakterisierbare Prodd. oder in geringer Ausbeute feste Körper komplizierter Zus., die nicht die erwarteten Prodd. aus gleichen Molekülen der Komponenten waren. Meist erfolgte Addition an die dreifache Bindung der Acetylengruppe unter B. von Acetessigesterderivaten. Ammoniak gab neben geringer Menge des Additionsprod., des Aminocrotonsäureesters, das *Tetrolsäureamid*, welches durch Addition von W. in das Acetessigsäureamid (CLAISEN, MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 583; C. **1902**. I. 570) überging. Piperidin reagierte dem NH_3 analog; Anilin schien vorzugsweise addiert zu werden.

Experimentelles. Die *Tetrolsäure*, $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$, stellte der Vf. nach dem Verf. von DESGREZ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **11**. 392) dar, indem er das durch Eintragen des Acetessigesters in PCl_5 etc. erhaltene Gemisch der Chlorcrotonsäuren nur 1 Stde. statt der l. c. angegebenen 3 Stdn. mit wss.-alkoh. KOH auf dem Wasserbade erwärmte u. beim Ansäuern die alkal. Lsg. sorgfältig kühlte. Je 200 g Acetessigester gaben 90 g Tetrolsäure. — Wurde das Chlorcrotonsäuregemisch zu lange mit KOH erwärmt oder beim Ansäuern die Lsg. zu warm, so entstand neben sehr wenig Tetrolsäure die *Äthoxycrotonsäure*, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5):CH \cdot COOH$, F. 140°. — Der *Tetrolsäureäthylester*, $C_4H_3O_2 \cdot C_2H_5$, der nach dem Verf. von STOLZ (BEILSTEIN, Spl. I. 208) aus der S., absol. A. und konz. H_2SO_4 gewonnen wurde, lieſs sich über das Chlorid nicht darstellen. Beim Erwärmen der S. mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf dem Wasserbade bildete sich ein rauchendes, heftig riechendes Öl, das neben Tetrolsäurechlorid hauptsächlich die Chloride der β-Chlorcrotonsäuren enthielt. — Der Ester gab nach 4-tägigem Stehen mit 1 Mol. Benzaldehyd u. 1 Atom Na unter Ä. beim Vers. mit W. u. Neutralisieren der wss., alkal. Lsg. mit verd. H_2SO_4 ein Öl, dessen äth. Lsg. durch Lg. eine gelbe feste Verb. $(C_9H_8O_2)_x$ ausschied. Sie schm. nach mehrfachem Umfällen ihrer Lsg. in Eg. durch W. und Umlösen aus CS_2 bei 125° unter Zers. — Aus dem Ester, Acetophenon, Na und absol. A. konnte eine charakterisierte Verb. nicht erhalten werden. Oxalester gab unter gleichen Bedingungen Acetessigester. — Tetrolester u. Natriumamid allein reagierten (unter Ä.) nicht. Auf Zusatz eines Ketons (Aceton, Acetophenon) oder von Oxaläther schieden sich gefärbte Na-Verb. (Aceton: hellbraun; Acetophenon: hellrot; Oxaläther: ziegelbraun) ab, die nach der Zers. mit S. bei ca. 200° sd., mit $FeCl_3$ sich rotfärbende Öle gaben. Das aus Oxaläther gewonnene Na-Salz bildete mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin ein *Hydrazon*, $C_{17}H_{19}N_3O_7$; ockergelbe Flocken, F. 74° unter Zers., ll. in A. u. Ä., l. in Bzl. u. Pyridin, unl. in Lg.; die Lsg. in NaOH ist braunviolett, die in Na_2CO_3

braun gefärbt. — Zur Kondensation des Tetrolesters mit Malonester; vgl. trans-β-Methylglutakonsäure (vorst. Referat).

Mit konz., wss. oder alkoh. NH_3 gab der Ester Aminocrotonsäureester, $CH_3 \cdot C(NH_2):CH \cdot CO_2C_2H_5$. Bei längerem Stehen des Esters (10 g) mit ca. 13%ig. wss. NH_3 (100 ccm) oder bei 10-stdg. Erwärmen auf 50—60° unter Druck u. Eindampfen der Lsg. entstand das *Tetrolsäureamid*, $CH_3 \cdot C:C \cdot CO \cdot NH_2$; es kristallisierte aus absol. A., schm. bei 147—148°; sl. in W. u. h. A., schwerer in k. A. und Ä.; auch im Vakuum mit Wasserdämpfen sehr flüchtig; entfärbte Soda-Permanganat sofort. Beim Kochen mit W. wurde es nicht verändert. Beim Schütteln oder Erwärmen seiner wss. Lsg. mit $HgCl_2$ ging es in *Acetessigsäureamid*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, über, das als p-Nitrophenylmethylpyrazolon (CLAISEN MEYER, l. c.) und Benzolazoacetessigsäureamid identifiziert wurde. — Tetrolsäureester und Piperidin gaben bei mehrtägigem Stehen mit W. eine Lsg., aus der durch Ä. ein rotbraunes Öl, vermutlich Piperidincrotonsäureester ausgeschüttelt und beim Eindampfen im Vakuum das *Tetrolsäurepiperidid*, glitzernde, bei 238° schm. Kristalle, abgeschieden wurden. — Aus Anilin u. Tetrolsäureester wurde in wss. alkoh. Lsg. ein Öl erhalten, das, mit Ä. aufgenommen, bei der fraktionierten Dest. neben unverändertem Ester Carbanilid lieferte. Für die B. letzterer Verb. diskutiert der Vf. zwei Möglichkeiten. Beim Einengen der wss. Lsg. schieden sich in geringer Menge Kristalle des Anilids (?) ab.

Bei mehrstündigem Kochen einer Lsg. des Esters in hochsd. Lsg. mit Phenylhydrazin entstand das *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $CH_3 \cdot C_3H_2ON_2 \cdot C_6H_5$, neben dem Bisphenylmethylpyrazolon, $C_{20}H_{18}O_2N_4$ (KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2044; LIEBIGs Ann. **208**. 168). — Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen vom Tetrolester und Diazoessigester bildet sich der *4-Methylpyrazol-3,5-dicarbonsäureester* (s. nebenstehende Formel); strahlige Nadelaggregate aus Ä.; kristallisiert aus W. mit 1 Mol. Kristallwasser; F. 104°, wasserfrei F. 106—107°. Durch wss. KOH wurde der Ester zu der von KLAGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1128; C. **1903**. I. 1139) und WOLFF (LIEBIGs Ann. **325**. 182; C. **1903**. I. 642) beschriebenen Dicarbonsäure, $C_6H_6N_2O_4 + H_2O$, verseift. (LIEBIGs Ann. **345**. 100—16. [4/12. 1905.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C:N \cdot NH \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \text{===} C \cdot CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Franz Feist und **Otto Beyer**, *Über β-Methylglutakonsäuren und α,β-Dimethylglutakonsäure.* (Vgl. vorst. Referate.) Da die β-Methylglutakonsäuren seit längerer Zeit, wenn auch unter anderen Namen, bekannt sind, beruht die gegenteilige Behauptung THORPEs (S. 183) auf einem Irrtum. Er erhielt mit ROGERSON (S. 183) und DARBISHIRE (S. 186) auf zwei neuen Wegen stets nur die hochschm. β-Methylglutarsäure (= Homomesakonsäure). Seine Unkenntnis von dem anderen Isomeren veranlaßte ihn zu dem Trugschluß, daß nur die alkylierten Glutarsäuren die Cis-Transisomerie zeigen, in welchen beide Wasserstoffe der CH_2-Gruppe durch Alkyle substituiert sind. Den von THORPE (l. c.) angegebenen Darstellungsverff. der S. ist die vom Isodehydracetsäureester ausgehende vorzuziehen. — Während HENRICH (Monatshefte f. Chemie **20**. 539; C. **99**. II. 701; Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1663; C. **1902**. I. 1320) bei der Methylierung des Glutakonsäureesters sofort den α,α-Dimethylglutakonsäureester erhielt, konnten die Vff. bei der gleichen Behandlung des β-Methylglutakonsäureesters, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2C_2H_5$, nur zu der um ein Methyl reicheren α,β-(= β,γ-)Dimethylglutakonsäure (THORPE l. c.) gelangen. Nach der Ansicht der Vff. wird die Reaktionsfähigkeit der CH_2-Gruppe der Methylsäureester durch die CH_3-Gruppe am benachbarten C-Atom beeinträchtigt. Der Ester kondensiert sich glatt mit Benzaldehyd in Ggw. von methylalkoh. KOH. Mit Diazobenzolchlorid gibt er ein stickstoffhaltiges Öl, das bei der Hydrolyse die

S. zurückliefert. Mit salpetriger S. entsteht ein öliges Prod., das viel unveränderten Ester enthält.

Ein Gemisch der cis- und trans-β-Methylglutakonsäure, welche durch Na und sd. A. sehr unvollkommen reduziert werden, gibt bei 6-stdg. Erhitzen mit der 3-fachen Menge HJ (D. 1,96) und rotem P (0,5 g) im Rohr auf 155° die bei 85—86° schm. *β-Methylglutarsäure*, $C_6H_{10}O_4$ (AUWERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 308. 2888). — Die *α,β-Dimethylglutakonsäure*, $COOH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot COOH$, entsteht bei 3-stdg. Erhitzen von 8 g β-Methylglutakonsäureester mit 1,9 g Na und 30 g CH_3J mit wenig A. auf 120° oder durch Einw. von 0,96 g Na und 10 g CH_3J auf 4 g Ester in äth. Lsg. (vgl. HENRICH, l. c.) und Verseifen des bei 126—130° (Druck 13 mm) übergehenden Esters mit 3 Volumina 1,5-n. HCl. Aus W. kristallisiert, schm. sie bei langsamem Erhitzen bei 142°, bei schnellem bei 148°. — $Ba \cdot C_7H_8O_4$. Kristalle aus viel W., swl. in h. W. — $Ag_2C_7H_8O_4$. Lichtempfindlicher, wl. Nd. — Die Reduktion der α,β Dimethylglutakonsäure mit HJ und P gab eine ölige S. (α,β-Dimethylglutarsäure [?]; vgl. MONTEMARTINI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2058; C. **96**. II. 823; THORPE, YOUNG, J. Chem. Soc. London **83**. 351; C. **1903**. I. 1122). — Aus 2 g Methylglutakonsäureester, 0,94 g Benzaldehyd und 30 ccm gesättigtem methylalkoh. KOH entsteht die *α-Benzal-β-methylglutakonsäure*, $COOH \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3):CH \cdot COOH$; F. 169° unter Zers. (LIEBIGs Ann. **345**. 117—26. [4/12. 1905.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

P. A. Levene und **W. Beatty**, *Über die Fällbarkeit der Aminosäuren durch Phosphorwolframsäure.* Folgende Tabelle gibt die Resultate wieder:

Substanz	Konzentration, %	Lösung, ccm	Phosphorwolframsäurelsg., ccm [1])	Fällbarkeit, %
Glykokoll	10	6	3 (2—1)	63,9
"	5	9	3 (2—1)	85,6
"	3,3	12	3 (2—1)	84,0
"	2	18	3 (2—1)	75
Alanin	10	6	3 (2—1)	79
"	5	9	3 (2—1)	58,1
"	2	18	3 (2—1)	11
Leucin	10	3	1 (4—1)	56,4
Phenylalanin	10	2	1,6 (4—1)	97
Glutaminsäure	10	6	3 (4—1)	13

[1]) 2 Teile Phosphorwolframsäure auf 1 Teil W.

(Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 149—50. 17/3. [24/1.] New-York. Rockefeller Inst. for Medical Research.) RONA.

Hermann Leuchs, *Über die Glycincarbonsäure.* Flüssiges *Carbäthoxylglycylchlorid* kann durch Dest. nicht gereinigt werden; es zers. sich dabei in Äthylchlorid und in das intramolekulare *Anhydrid der Glycincarbonsäure*, $\underline{CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$; glatter u. bei noch niedrigerer Temperatur zerfällt das Carbomethoxylglycylchlorid unter B. des gleichen Anhydrids. Bei 0° löst sich dieses Anhydrid in W. ohne merkliche Veränderung mit saurer Rk. (die Lsg. enthält vielleicht *Glycincarbonsäure*); beim Erwärmen der wss. Lsg. auf 15° entweicht CO_2, und Glykokoll bleibt zurück; verreibt man hingegen das Anhydrid der Glycincarbonsäure mit der doppelten Menge W. bei gewöhnlicher Temperatur, so spaltet sich sofort CO_2 ab, und zurück bleibt ein unl. Körper, der nach der Analyse ein *Anhydrid des Glycins*, jedoch nicht Diketopiperazin ist, und der vielleicht identisch ist mit dem von BALBIANO

u. TRASCIATTI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2323; C. **1900**. II. 893) oder dem von CURTIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1284; C. **1904**. I. 1335) erhaltenen Anhydrid. — Das Anhydrid der Glycincarbonsäure geht mit Barytwasser in das Ba-Salz der Glycincarbonsäure über, der erste Weg, um vom Carbäthoxylglycin zu Salzen der Glycincarbonsäure zu gelangen. — Beim Vergleich des Ba-Salzes der Glycylglycincarbonsäure von E. FISCHER mit einem nach SIEGFRIED (S. 916) erhaltenen Salz stellte sich heraus, daſs die von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2096; C. **1903**. II. 344) beim Carbäthoxylglycylglycinester etc. aufgefundene Isomerie auch bei der *Glycylglycincarbonsäure* besteht.

Experimenteller Teil. *Carbomethoxylglycin*, $C_4H_7O_4N = CH_3O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; der Äthylester entsteht aus salzsaurem Glycinester und chlorkohlensaurem Methyl; man löst den Ester in 1 Mol.-Gew. $^1/_{16}$-n. NaOH, fügt nach einer Stunde 1 Mol. Säure zu, extrahiert mit Ä. und fällt mit PAe. Nadeln (aus Ä.); F. 95—96° (korr.); sll. in W. und A., zll. in Ä. und Chlf., swl. in PAe. — *Äthylester*, $C_6H_{11}O_4N$; farb- und geruchloses Öl, Kp_{12}. 127—129° (korr.), mischt sich mit den meisten Lösungsmitteln, zwl. in W., wl. in PAe. — *Glycincarbonsäureanhydrid*, $C_3H_3O_3N$ (s. oben). Aus rohem Carbäthoxylglycylchlorid bei 1-stünd. Erhitzen im Vakuum auf 80—85°, besser aus Carbomethoxylglycylchlorid bei 70°. Kurze, sechsseitige, bitter schmeckende Prismen (aus Essigester), entwickelt beim Erhitzen auf 100° CO_2; zll. in A., mit alkoh. HCl entsteht Glykokollester. Beim Eintragen in die berechnete Menge Barytwasser bei 0° entsteht das Ba-Salz der *Glycincarbonsäure*, $C_3H_3O_4Ba + H_2O$; Nadeln, wl. in W., die Lsg. reagiert stark alkal. und scheidet beim Erwärmen $BaCO_3$ aus. — *Glykokollanhydrid*, $(C_2H_3ON)_x$, entsteht beim Erhitzen von Glycincarbonsäureanhydrid oder beim Verreiben desselben mit der doppelten Menge W. von gewöhnlicher Temperatur oder beim Kochen von dessen alkoh. Lsg. Feinpulveriger Nd., unl. in den gewöhnlichen Solvenzien, ll. in konz. HCl; gibt die Biuretfärbung. — *Glycylglycincarbonsäure;* Ba-Salz, sll. in W.; die Lsg. scheidet rasch $BaCO_3$ ab u. reagiert gegen Curcuma stark alkal.; ein isomeres Salz, $C_5H_6O_5N_2Ba + 2H_2O$, bildet Nadeln, ist gleich wl. in k. und in h. W. (etwa in 90 Tln.), die Lsg. reagiert gegen Lakmus schwach alkal., nicht aber gegen Curcuma und ist beim Kochen beständig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 857—61. 10/3. [29/2.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

E. Rupp, *Über das Quecksilberoxycyanid.* (Vgl. HOLDERMANN, S. 188.) Vf. weist darauf hin, daſs die Frage nach der Konstitution des Quecksilberoxycyanids nur mit Berücksichtigung der ausgesprochenen Neigung des Hg, Komplexionen zu bilden, einer befriedigenden Lsg. entgegengeführt werden kann, u. daſs die Eigenschaften und Umsetzungsverhältnisse des Oxycyanids erst erklärlich werden, wenn man seine Bildungs- und Konstitutionsverhältnisse im Lichte der Gleichung:

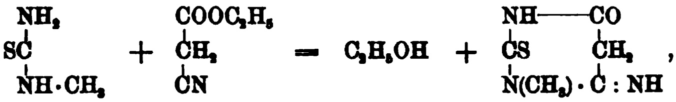
$$HgCy_2 + HgO = CyHg \cdot O \cdot HgCy$$

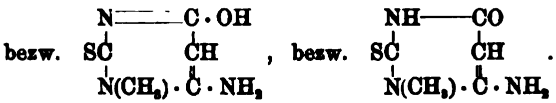
betrachtet. Auch der Widerspruch, welcher zwischen den Eigenschaften und dem Dissociationsgrad des Oxycyanids besteht, wird vom Vf. als ein weiterer Beweis für die komplexe Natur des Oxycyanids aufgefaſst, insofern als hier keine Verb. des Merkuriions vorliegt, u. daher die von PAUL u. KRÖNIG aufgefundene Gesetzmäſsigkeit zwischen Dissociationsgrad und antiseptischer Wrkg. gar nicht in Frage kommt. Die dem Oxycyanid zugeschriebene kräftige antiseptische Wrkg. ist übrigens (vgl. S. 456) keine unbestrittene. (Arch. der Pharm. **244**. 1—2. 13/3. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

v. Pieverling, *Hydrargyrum oxycyanatum.* Vf. macht im Anschluſs an die Mitteilung von K. HOLDERMANN (S. 456) darauf aufmerksam, daſs seine Quecksilber-

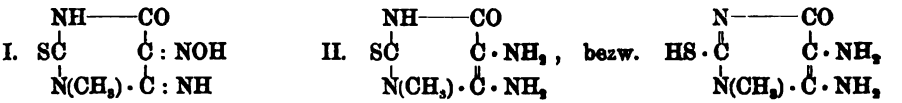
oxycyanidpastillen etwa seit 1899 kein NaCl mehr enthalten. Die sporentötende Kraft des Oxycyanids sei zwar eine geringere, als die des $HgCl_2$, dafür zeige aber das erstere Salz eine eminent entwicklungshemmende Kraft. Nach den bisherigen günstigen Erfahrungen erscheine es nicht angezeigt, eine allgemeine Verstärkung der von CHIBRET als ausreichend bezeichneten Lsg. von 1 : 1000 bis 1 : 1500 zu befürworten. Quecksilbercyanid veranlasse starke Reizerscheinungen und übertreffe das Oxycyanid erheblich an Giftwirkung. (Arch. der Pharm. **244**. 35—36. 13/3.)
DÜSTERBEHN.

Wilhelm Traube und **Friedrich Winter**, *Synthese des 3-Methylhypoxanthins.* In der gleichen Weise wie das Hypoxanthin haben Vff. unter Benutzung derselben Reaktionsfolge (LIEBIGs Ann. **331**. 64; C. **1904**. I. 1198) aus dem Methylschwefelharnstoff das 3-Methylhypoxanthin dargestellt. — Kocht man 10 g Methylschwefelharnstoff 4 Stunden mit einer Lsg. von 2,6 g Na u. 12,6 g Cyanessigester in 65 ccm absol. A. am Rückflußkühler, verdunstet den A. u. zers. den Rückstand mit verd. Essigsäure, so erhält man das *3-Methyl-4-amino-6-oxy-2-thiopyrimidin*, $C_5H_7ON_3S$, farblose Nadeln aus W., ll. in h. W.:





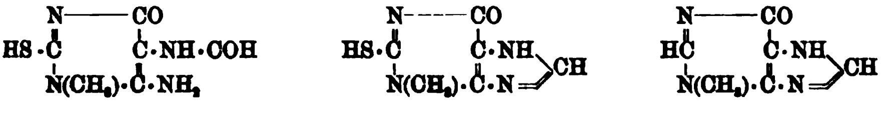
Dieses Kondensationsprod., welches auch als *3-Methyl-4-amino-2-thiouracil* aufgefaßt werden kann, liefert bei der Einw. von H_2O_2 3-Methyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin, wodurch die 3-Stellung der Methylgruppe bewiesen ist. — Löst man 5 g des 3-Methyl-4-amino-6-oxy-2-thiopyrimidins in der berechneten Menge n. Natronlauge, versetzt die Lsg. mit 2,4 g $NaNO_2$ u. einem großen Überschuß von Essigsäure und erwärmt die M. nach 4—6 Stunden gelinde auf dem Wasserbade, so ist die Bildung des *3-Methyl-4-imino-5-isonitroso-6-oxy-2-thiopyrimidins*, $C_5H_6O_2N_4S$ (I.), violettgrüne Nadeln aus viel sd. Wasser, eine nahezu quantitative. Bildet mit



Alkalien schön rot gefärbte Salze; das Ammoniumsalz ist verhältnismäßig swl., das Ba-Salz bildet derbe, braune Nadeln. — Durch Reduktion mittels Schwefelammonium in der Siedehitze geht das 3-Methyl-4-imino-5-isonitroso-6-oxy-2-thiopyrimidin in *3-Methyl-4,5-diamino-6-oxy-2-thiopyrimidin*, $C_5H_8ON_4S$ (II.), über; schwach gelbliche Nadeln aus h. W., nahezu unl. in sd. A., ll. in SS. und Alkalien, reduziert ammoniakalische Silberlsg. bereits in der Kälte. — Durch 2-stündiges Kochen von 5 g dieses Diamins mit etwa der 15-fachen Menge starker Ameisensäure am Rückflußkühler erhält man das *Formylderivat* dieses Diamins, $C_6H_8O_2N_4S$ (III.), welches nach zweimaligem Umfällen feine, farblose Nadeln bildet. — Dieses Formylderivat selbst spaltet beim Erhitzen kein W. ab, wohl aber sein K-Salz, wenn dasselbe 2 Stunden im Luftbade auf 250° erhitzt wird. Das aus der Reaktionsmasse durch Essigsäure abgeschiedene *3-Methylthiohypoxanthin*, $C_6H_6ON_4S$ (IV.), ist unl. in A., swl. in sd. W. u. sd. verd. SS., ll. in Alkalien, kristallisiert aus sd. W. in großen Blättchen u. bildet nach wiederholtem Fällen aus seiner alkal. Lsg. farblose, mkr.

Kristalle. — Durch gelindes Erwärmen des 3-Methylthiohypoxanthins mit 25%ig. HNO_3 auf dem Wasserbade erhält man das *3-Methylhypoxanthin*, $C_6H_6ON_4$ (V.),

III. IV. V.



farblose Nadeln aus A., zers. sich langsam bei 280°, ohne zu schm., zl. in h. W., l. in ca. 210 Tln. k. W., wl. in sd. A., ll. in verd. Mineralsäuren. Bildet mit Alkalien gut kristallisierende Salze; das NH_4- und Na-Salz kristallisiert in Nadeln, das Pt-Salz in gelben Säulen. Silbernitrat scheidet aus der sauren Lsg. einen weißen, aus h., verd. HNO_3 in mkr. Oktaedern kristallisierenden, aus der ammoniakalischen Lsg. einen gallertigen Nd. ab. (Arch. der Pharm. **244**. 11—20. 13/3. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Frederick Daniel Chattaway und **William Henry Lewis**, *Halogenderivate substituierter Oxamide.* Die Einw. von Chlor auf substituierte Oxamide verläuft wenig befriedigend u. ist nur wenig untersucht. DYER u. MIXTER (Amer. Chem. J. 8. 349) erhielten beim Einleiten von Chlor in eine siedende Eg.-Lsg. von *Oxanilid* zwei Prodd., deren eines vielleicht Trichloroxanilid (F. unbekannt), das andere Tetrachloroxanilid (F. 255°) ist. Die Vff. wiederholen diese Verss. und erhalten ein schwer zu trennendes Gemisch von *s-Di-p-chlor-* und *s-Di-2,4-dichloroxanilid.* Zum Vergleich werden dann diese und ähnliche Verbb. auf bequemerem Wege dargestellt. Wenn man nämlich substituierte Aniline mit Oxalester erhitzt, entstehen die symmetrisch disubstituierten Oxanilide, bezw. die Ester der entsprechenden, substituierten Oxanilsäuren, die sich leicht voneinander trennen lassen. Behandelt man eine sd. Eg.-Lsg. von Oxanilid mit gesättigter Chlorkalklsg., so entsteht ein Gemisch von s-Dichloroxanilid u. dessen Chloraminoverb., die sich leicht trennen lassen. Letzere unterscheidet sich von den meisten Stickstoffchloriden dadurch, daß sie trotz der unbesetzten o-Stellungen nur äußerst schwierig in das isomere Oxanilid umgewandelt wird. Beim Kochen mit Eg. wird die Gesamtmenge zu s-Dichloroxanilid verseift, ohne daß s-Di-2,4-dichloroxanilid entsteht. Umgekehrt bildet letztere Verb. mit Eg. und Chlorkalk keine Chloraminoverb. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine räumliche Hinderung, denn *s-Dimethyloxamid* und *s-Diäthylamid* liefern ohne Mühe Chloraminoverbb.

s-Di-p-chlorphenyldichloroxamid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CO \cdot NCl \cdot C_6H_4Cl$. Eine sd. Lsg. von Oxanilid in Eg. wird mit gesättigter Chlorkalklsg. versetzt und der erhaltene Nd. mit Chlf. extrahiert, in dem die Verb. ll. ist. Rhombische Kristalle aus Chlf. + Petroleum. F. 169°. Entsteht auch aus s-Di-p-chloroxanilid in ähnlicher Weise. — *p-Chloroxanilsäureäthylester*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot COOC_2H_5$, entsteht aus Oxalester beim Erhitzen mit etwas mehr als 1 Mol. p-Chloranilin auf 180—200°. Farblose Platten aus A. F. 155°; zwl. in sd. A. — *p-Chloroxanilamid*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CONH_2$. Aus vorstehendem Ester mit warmem, alkoh. NH_3. Nadeln aus A. F. 241°; zwl. in A. — *s-Di-p-chloroxanilid*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. Aus Oxalester mit $2^1/_2$ Mol. p-Chloranilin oder aus p-Chloroxanilsäureäthylester mit p-Chloranilin beim Erhitzen auf 180—200°. Vierseitige rhombische Platten aus Eg. oder besser aus Nitrobenzol. F. 288°; swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Entsteht auch durch direkte Chlorierung von Oxanilid in sd. Eg. oder aus dem entsprechenden Dichloramid durch Zers. mit HJ oder sd. A. — *2,4-Dichloroxanilsäureäthylester*, $Cl_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot COOC_2H_5$. Aus äquimolekularen Mengen Oxalester und 2,4-Dichloranilin bei 180—200°. Lange, dünne Prismen aus A. F. 119°. —

2,4-Dichloroxanilamid, $Cl_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CONH_2$. Aus vorigem Ester mit h., alkoh. NH_3. Dünne Kristalle aus A. F. 234°; wl. in sd. A. — *s-Di-2,4-dichloroxanilid*, $Cl_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$. Aus Oxalester und 2½ Mol. 2,4-Dichloranilin bei 180—200°. Prismen aus Nitrobenzol. F. 276°; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Entsteht in geringer Menge auch bei der direkten Chlorierung von Oxanilid in sd. Eg. — *s-Dimethyldichloroxamid*, $CH_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot CO \cdot NCl \cdot CH_3$. Entsteht beim Schütteln von fein verteiltem s-Dimethyloxamid mit einer Lsg. von unterchloriger S. (Lsg. von Natriumhypochlorit mit überschüssigem Kaliumbicarbonat) u. etwas Chlf. Prismen aus PAe. F. 37°; ll. in PAe. und Chlf. — *s-Diäthyldichloroxamid*, $C_2H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot CO \cdot NCl \cdot C_2H_5$, entsteht analog. Hellgelbe, dicke Fl., die sich beim Erhitzen zers. — *s-Dimethyldibromoxamid*, $CH_3 \cdot NBr \cdot CO \cdot CO \cdot NBr \cdot CH_3$. Entsteht analog aus s-Dimethyloxamid mit einer Lsg. von unterbromiger S. (aus Quecksilberoxyd u. Brom). Hellgelbe Prismen oder Platten aus Chlf. F. 95°. — *s-Diäthyldibromoxamid*, $C_2H_5 \cdot NBr \cdot CO \cdot CO \cdot NBr \cdot C_2H_5$. Hellgelbe Platten aus Chlf. F. 82°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 18—19. 29/1.; J. Chem. Soc. London **89**. 155 bis 161. Februar. St. Bartholomews Hospital and College.) POSNER.

Oswald Silberrad u. **Godfrey Rotter**, *Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Diazobenzolpikrat.* Wenn man *Diazobenzolpikrat* mit Ammoniakgas behandelt, verliert es schnell die charakteristischen Eigenschaften eines Diazosalzes und bildet ein dunkelrotes Produkt. Die Hauptprodd. der Umsetzung sind *Ammoniumpikrat* und *Diphenylamin*. Daneben entstehen *Anilin* und *Phenol* und Spuren anderer Verbb. Die Umsetzung verläuft also nach folgenden Gleichungen:

$$\text{a.}\quad 2C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3 + 3NH_3 = (C_6H_5 \cdot N_2)_2NH + 2NH_4OC_6H_2(NO_2)_3,$$

$$\text{b.}\quad \begin{cases}(C_6H_5N_2)_2NH = (C_6H_5)_2NH + 2N_2 \\ (C_6H_5N_2)_2NH + H_2O = C_6H_5NH_2 + C_6H_5OH + 2N_2.\end{cases}$$

Bei der Behandlung mit Anilin liefert Diazobenzolpikrat *Anilinpikrat* u. *Aminoazobenzol*. Letzteres entsteht offenbar durch Umlagerung aus *Diazoaminobenzol*: $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3 + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 13—14. 29/1.; J. Chem. Soc. London **89**. 167—69. Februar. Woolwich. Royal Arsenal Research Lab.) POSNER.

Oswald Silberrad u. **Bertram James Smart**, *Die Darstellung von p-Bistriazobenzol.* Die explosiven Eigenschaften des *Bistriazobenzols* haben bisher dessen Analyse unmöglich gemacht. Die Vff. stellen dasselbe daher nach einer modifizierten Methode von neuem dar u. analysieren dasselbe mit Erfolg unter Anwendung der Vakuummethode. Zur Darst. der Verb. gehen die Vff. von Acetanilid aus und gelangen über folgende Verbb. zum Ziel:

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4NH_2 \longrightarrow$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2Br_3 \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_3 \longrightarrow NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_3 \longrightarrow$$
$$Br_3N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_3 \longrightarrow N_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3.$$

Acetyl-p-aminodiazobenzolperbromid, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2Br_3$. 78 g p-Aminoacetanilid werden in 1620 ccm W. und 108 ccm HCl unter Eiskühlung mit einer Lsg. von 64,8 g Natriumnitrit diazotiert und mit einer Lsg. von 42 ccm Brom in 540 ccm HBr (D. 1,49) versetzt. Orangefarbige Nadeln aus A., F. 126° unter Zers. — *Acetyl-p-aminotriazobenzol*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4N_3$. 80 g des rohen vorstehenden Perbromids werden bei 0° mit 420 ccm W. gemischt und 70 ccm konz. NH_3 vorsichtig zugegeben. Kristalle aus verd. Eg. oder A., F. 122,5°. — *p-Aminotriazobenzol*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_3$. 15 g der vorstehenden Acetylverb. werden mit 150 ccm

einer 40%ig. Kalilauge langsam destilliert. F. 62°. — *Bistriazobenzol*, $N_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3$, entsteht aus dem p-Aminotriazobenzol durch Diazotierung und Überführung in das Diazoperbromid und schließlich in die Bistriazoverb. Hellgelbe Tafeln aus Ä., F. 83°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 14—15. 29/1.; J. Chem. Soc. London **89**. 170—71. Februar. Woolwich. Royal Arsenal Research Lab.) Posner.

John Theodore Hewitt und **Norman Walker**, *Einwirkung von Brom auf Benzolazo-o-nitrophenol*. Es ist früher (J. Chem. Soc. London **77**. 99. 712. 810; C. **1900**. I. 333. 1219; II. 475) gezeigt worden, daß bei der Nitrierung oder Bromierung des Benzolazophenols u. verwandter Verbb. Substitution in den o-Stellungen zum Hydroxyl stattfindet. Die Konstitution des bei der Bromierung von Benzolazo-o-nitrophenol entstehenden Monobromprod. war daher vorauszusehen, wird aber jetzt erst entgültig als *4-Benzolazo-2-brom-6-nitrophenol* nachgewiesen. Die Substanz hat den gleichen F. wie die aus p-Bromanilin und o-Nitrophenol entstehende. Es wird daher speziell nachgewiesen, daß beide nicht identisch sind.

4-Benzolazo-2-brom-6-nitrophenol, $C_{12}H_8O_3N_3Br$. Die Paste, die beim Abkühlen einer Lsg. von Benzolazo-o-nitrophenol mit $^1/_2$ Tl. Natriumacetat mit 4 Tln. Eg. entsteht, wird mit der berechneten Menge Brom in Eg. behandelt. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 154,5—155°, ll. in sd. Eg., zwl. in A. Bildet kein Chlorhydrat. Beim Lösen in Pyridin entsteht ein orangefarbiges Salz vom F. 112°. Liefert bei der Spaltung mit HNO_3 (D. 1,5) *2-Brom-4,6-dinitrophenol* u. *p-Nitrobenzoldiazoniumnitrat*. Letzteres wurde als *p-Nitrobenzolazo-β-naphtol* identifiziert, das Kristalle aus Toluol vom F. 239° bildet. Folgende Salze und Derivate des Benzolazobromnitrophenols wurden noch dargestellt: $NaC_{12}H_7O_3N_3Br$. Kleine Kristalle aus W., ll. in W. — $KC_{12}H_7O_3N_3Br$. Kleine, dunkle Prismen. — Ammoniumsalz, zwl. in k. W. Die ammoniakalische Lsg. gibt folgende Ndd.: $AgNO_3$: orangerot; $CuSO_4$: gelb; $BaCl_2$: orangerot, l. in h. W.; $MgSO_4$: orange, l. in h. W.; $ZnSO_4$: orange; $HgCl_2$: gelb; $SnCl_2$: braun; Bleiacetat: rotbraun; $MnCl_2$: rot; $FeSO_4$: gelb; $Co(NO_3)_2$: hellbraun; $NiSO_4$: rot. — *Acetylverb.*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_2Br(NO_2)OCOCH_3$. Dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 137°. — *Benzoylverb.*, $C_{19}H_{12}O_4N_3Br$, entsteht beim Kochen mit Benzoylchlorid. Braune Nadeln aus Toluol, F. 131°.

4-p-Toluolazo-2-brom-6-nitrophenol, $C_{13}H_{10}O_3N_3Br$, entsteht analog bei der Einw. von Brom auf p-Toluolazo-o-nitrophenol. Orangefarbige Nadeln aus Essigester, F. 161°. Liefert mit rauchender HNO_3 *2-Brom-4,6-dinitrophenol* vom F. 118°. — *Acetylverb.*, $C_{15}H_{12}O_4N_3Br$. Orangefarbige Nadeln aus Essigester, F. 124°. — *Benzoylverb.*, $C_{20}H_{14}O_4N_3Br$. Orangegelbe Kristalle aus Essigester, F. 129°. Der F. des *p-Toluolazo-o-nitrophenols* (Hewitt, Lindfield, J. Chem. Soc. London **79**. 156; C. **1901**. I. 576) ist 174°, nicht, wie angegeben, 147°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 16—17. 29/1.; J. Chem. Soc. London **89**. 182—86. Februar. East London College.) Posner.

Frédéric Reverdin u. **Ernest Delétra**, *Über die Nitrierung des Monobenzoyl- und des Dibenzoyl-p-aminophenols*. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **21**. 289—96. — C. **1906**. I. 666.) Bloch.

Rud. Wegscheider, *Über Esterbildung*. Veranlaßt durch die Arbeit von Goldschmidt u. Sunde (S. 1088) teilt Vf. die wichtigsten Ergebnisse einer Unters. der Veresterung der *Benzoesäure* durch alkoh. HCl mit, die **A. Kailan** ausgeführt hat. Es hatte sich gezeigt, daß *k*, nach der Rk. erster Ordnung berechnet, bei größerer Konzentration von Benzoesäure nicht konstant war. Da der Gang der Konstante in wasserreicherem A. nicht deutlich hervortrat, so war, wie Goldschmidt auch gefolgert hat, die Ursache in der „katalytischen Verzögerung" durch das gebildete W. zu suchen. Die experimentelle Prüfung ergab, daß die Propor-

tionalität zwischen k und c nur in ungefähr absol. A. besteht. Die beobachtete Konstante ist gröfser als die von GOLDSCHMIDT angegebene. In wasserhaltigem A. steigt die k rascher als die HCl-Konzentration, was durch Annahme einer einfachen H˙-Katalyse nicht erklärt werden kann. Für eine gegebene HCl-Konzentration läfst sich die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom Wassergehalt des A. durch die Gleichung $1/k = \alpha + \beta W + \gamma W^2$ darstellen, und für $c = 0{,}858$ und W. bis 1,15 ergibt sich $1/k = 20{,}47 + 28{,}17\, W + 33{,}34\, W^2$. Die Abhängigkeit des k von c u. W ist bei verschiedenen SS. verschieden. Als zu berücksichtigende Fehlerquelle ermittelte KAILAN den Umstand der Wasserbildung bei der Herst. alkoh. HCl bei höherer Temperatur. Einen kleinen Einflufs des Benzoesäureäthylesters in fast abs. alkoh. Lsg. konnte KAILAN ebenfalls nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1054—57. 24/3. [7/3.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

H. Bucherer u. **André Grolée**, *Über Nitrile arylierter Glycine.* Die Methoden, welche bisher zur Darst. von Nitrilen der arylierten Glycine (vergl. MICHAELSON, LIPPMANN, C. r. d. l'Acad des sciences **61**. 736; SCHULTZEN, WENCKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **2**. 570; ENGLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 1003; DRP. 117924. 135332; C. **1900**. I. 1. 489; II. 2. 1166) insbesondere von TIEMANN und der v. MILLER-PLÖCHLschen Schule ausgearbeitet worden sind, liefern wenig befriedigende Ausbeuten u. sind infolge der grofsen Gefahr einer Blausäurevergiftung für die Technik nich verwendbar. Diese Übelstände werden bei dem von BUCHERER (Ztschrft. f. Farbenindustrie **1**. 70; C. **1902**. I. 911) beschriebenen Verf., sowie bei der von den Vff. (DRP. 157710; C. **1905**. I. 415) jetzt ausgearbeiteten Methode nach Möglichkeit beseitigt. Bei dieser vollzieht sich die Nitrilbildung in Ggw. eines indifferenten Mittels, welches Cyanide und meist auch die Aminoverbb. gar nicht oder nur in geringem Mafse löst, da letztere in der Regel als Salze zur Anwendung kommen, wenn sie nicht schon eine saure Gruppe (Anthranilsäure) enthalten. Bei dieser Anordnung wird Blausäure nur in dem Mafse frei, in dem sie in Rk. tritt. Für einen Aldehyd verläuft die Rk. nach dem Schema:

$$R\cdot CHO + R'\cdot NH_2\cdot HCl + KCN = KCl + H_2O + RCH(NH\cdot R')\cdot CN.$$

Das TIEMANNsche Verf., bei welchem Aldehyd- und Ketoncyanhydrine mit Aminen kondensiert werden, und die Ausbeute an Nitrilen wenig befriedigend ist, änderten die Vff. vorteilhaft dadurch ab, dafs sie mit hochprozentiger, äth. Oxynitrillsg. bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten. — Nach der von den Vff. angewandten direkten Methode lassen sich Nitrile in gröfserer Menge bequem und verhältnismäfsig gefahrlos in sehr befriedigender Ausbeute gewinnen. — Die für die Rk. geeignetsten Lösungsmittel sind Bzl. und Lg., worin die meisten Nitrile unlöslich sind.

Experimenteller Teil. Die Nitrile werden erhalten: 1. durch direkte Kondensation von salzsauren Aminen mit Aldehyden, Ketonen oder deren Derivaten und festem Cyankalium, welches in Bzl., Ä., Lg. etc. suspendiert ist; — 2. durch Kondensation von Ketoncyanhydrinen mit Aminen in den genannten Lösungsmitteln. — Beim Hinzufügen von $^1/_{10}$ Mol.-Gew. Formaldehyd zu 13,7 g Anthranilsäure und 7 g KCN (in 20 ccm Ä. suspendiert) und Fällung des in Wasser gelösten Na-Salzes mit HCl oder Essigsäure wird die *ω-Cyanmethylanthranilsäure* erhalten; gelbgraue Nadeln, F. 165°. — Aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und KCN in Bzl.-Lsg. entsteht die *α-Cyanobenzylanthranilsäure* (SACHS, GOLDMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3319; C. **1902**. II. 1193). — Anthranilsäure und Metanilsäure kondensieren sich nicht mit Acetoncyanhydrin, bezw. mit Aceton und KCN. — 13,7 g salzsaures Anilin, 7 g 98%ig. KCN u. 5,8 g Aceton in 20 g Ä. geben das *α-Anilinoisobuttersäurenitril* (TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2040) in 46,85% Ausbeute,

bei Zusatz einiger Tropfen W. zum Ä. in 50% Ausbeute u. in Lg. als Suspensionsmittel in 68,70%. Der Körper wird zur Reinigung zweckmäßsig aus seiner Lsg. in Bzl. durch Lg. gefällt, da er sich beim Kochen mit verd. A. zers. — Dieselbe Verb. bildet sich bei mehrtägigem Stehen von äquimolekularem Anilin u. Acetoncyanhydrin in äth. Lsg. Ausbeute: 98,10%. — Durch direktes Eintragen von 10 g Nitril in 250 ccm konz. HCl und 24-stdg. Kochen auf dem Wasserbade wird die *Anilinoisobuttersäure* vom F. 184—185° (TIEMANN, l. c.; BISCHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2328) erhalten. — Beim Erhitzen von 20 g der S. mit 50 g Na-Alkoholat und 42 g KOH auf 270—320° u. Zers. des Na-Salzes mit überschüssiger, verd. HCl entsteht die *Verb.* $C_{10}H_{11}ON$; Prismen aus verd. A., F. 150—151°; unl. in Na_2CO_3; l. in h. verd. HCl, zl. in h. NaOH; sublimiert bei 110° in glänzenden Prismen; liefert mit p-Nitrodiazobenzol einen Farbstoff; entfärbt alkal. Permanganatlsg. bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade und kuppelt dann nicht mehr Diazolsg.

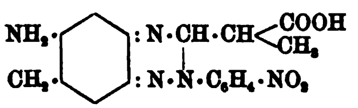
Das *Anilinophenylessigsäurenitril*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (CECH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 246), bildet sich aus 13,7 g salzsaurem Anilin, 7 g KCN und 11,8 g Benzaldehyd in 20 g Ä. Ausbeute: 90,13%. F. 84—85°. — Das *α-Phenyl-α-anilinopropionitril*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (JACOBY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1515), wird aus 27 g salzsaurem Anilin, 14 g KCN, 24 g Acetophenon und 20 g Lg. in 48,18% Ausbeute erhalten. F. 155—156° (JACOBY: 152°). Die Kondensation tritt bei Verwendung von Ä. an Stelle von Lg. nicht ein. — Die Verseifung des Nitrils zur S. haben die Vff. mit dem gleichen Mißerfolg wie JACOBY (l. c.) versucht. — Die Kondensation von Acetessigestercyanhydrin mit Anilin und von Acetessigester mit salzsaurem Anilin u. KCN scheiterte an der Zersetzlichkeit des Reaktionsprod. (vgl. SCHILLER-WECHSLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1038).

Salzsaures o-Toluidin (14 g), KCN (7 g), Aceton (5,8 g) und 20 g Ä., bezw. 30 g Lg. (Ausbeute: 50,55%) oder 30 g Bzl. (Ausbeute: 40,44%), sowie äquimolekulare Mengen o-Toluidin u. Acetoncyanhydrin in Ä. geben die *Verb.* $C_{11}H_{14}N_2$; schwach violett gefärbte, sehr zers. Nadeln aus wenig absol. A. durch W., F. 78—79°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. und Lg.; verändert sich beim Lösen in verd. HCl. — Das durch Verseifen des Nitrils erhaltene *Amid*, $C_{11}H_{16}ON_2$, kristallisiert aus A. u. W., schm. bei 131—132°, l. in A., Ä., Bzl., weniger in Lg. — Das aus salzsaurem o-Toluidin, KCN, Benzaldehyd und Ä. erhaltene *o-Toluidophenylessigsäurenitril*, $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (SACHS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 494; C. **1901**. I. 685) kristallisiert aus h. A. in rosa Blättchen vom F. 72—73° (SACHS: 71°); l. in Ä., A., Bzl., unl. in W. und Lg. — *Amid*, $C_{15}H_{16}ON_2$. Nadeln aus A., F. 125 bis 126°, l. in Ä., weniger in A. und Lg. — Bei 11-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf dem Wasserbade wird das Amid zu der *Säure* $C_{15}H_{15}O_2N$ verseift (STÖCKENIUS, Jahresber. **1878**. 781). — Aus salzsaurem p-Toluidin wird entsprechend der o-Verb. mit 30 g Ä. als Suspensionsmittel die *Verb.* $C_{11}H_{14}N_2$ nach Verf. 1. in 80% Ausbeute, nach Verf. 2. in 66% Ausbeute erhalten. Nadeln aus h. Lg., F. 73—74°; l. in A., Bzl., Ä., swl. in k. Lg., unl. in W. — *Amid*, $C_{11}H_{16}ON_2$. Nadeln aus h. Bzl., F. 141—143°, l. in A., wl. in Ä., fast unl. in Lg. u. k. Bzl. — Das *p-Toluidophenylessigsäurenitril*, $C_{15}H_{14}N_2$ (SCHLEUSSER, Diss. Heidelberg 1893; SACHS, C. **1902**. II. 1192), wird aus p-Toluidin analog der o-Verb. erhalten. — *Amid*, $C_{15}H_{16}ON_2$. Rosa schimmernde Blättchen aus verd. A., F. 113—114°; ll. in A., Bzl., Aceton; unl. in Lg. — Aus p-Toluidinchlorhydrat, p-Nitrobenzaldehyd u. KCN bildet sich *p-Nitrobenzyliden-p-toluidin* vom F. 124—125° (ULLMANN, WEINTRAUBE, C. **1903**. I. 1208). Das aus m-Xylidin nach beiden Verff. erhaltene Nitril (Nadeln) zersetzt sich bei der Aufarbeitung.

Bei der Kondensation von salzsaurem p-Aminophenol mit HCN und Aceton in Lg. oder bei der von p-Aminophenol mit Acetoncyanhydrin in Ä. entsteht die *Verb.* $C_{10}H_{12}ON_2$ in 68,1%, bezw. fast quantitativer Ausbeute; Blättchen oder

Nadeln; F. 137°; ll. in A., Ä., Aceton; schwerer in Bzl., fast unl. in Lg.; die Lsg. in NaOH färbt sich an der Luft violett. Der Körper ist gegen verd. HCl sehr empfindlich und zers. sich schnell an der Luft. — Das *p-Oxyanilinophenylessigsäurenitril*, $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Sachs, Goldmann, l. c.), wird aus salzsaurem p-Aminophenol, KCN und Benzaldehyd in Bzl. erhalten. Ausbeute: 89,4%. Hellgelbe Nadeln, aus Ä. durch Lg. gefällt, F. 113—114°; ll. in Ä., A., Pyridin, fast unl. in Bzl. und Lg. Der Unterschied des F. gegenüber der Angabe von Sachs 175—180°) ist wahrscheinlich auf die Zersetzlichkeit des Körpers zurückzuführen. — *Amid*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$. Bei 142° schm. Nadeln aus verd. A., wl. in Ä. und h. Bzl., unl. in Lg.; färbt sich an der Luft schnell braun. — Aus p-Anisidinchlorhydrat, KCN und Aceton in Lg. bildet sich das sehr zersetzliche *Nitril* $C_{11}H_{14}ON_2$ vom F. 47—48°, welches nach dem Verf. 2. nicht erhalten wird. — Salzsaures p-Anisidin, KCN u. Benzaldehyd geben in Bzl. das *p-Methoxyanilinophenylessigsäurenitril*, $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (v. Miller, Plöchl, Scheitz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2706; C. **98**. II. 1254), in fast quantitativer Ausbeute, in Ä. in 88,3% Ausbeute. Nadeln, aus absol. A. durch W. oder Lg. gefällt, l. in Pyridin, Aceton, Äther, schm. bei langsamem Erhitzen bei 72—73° (Scheitz: 85°) infolge Zers. in die entsprechende Benzylidenverb. (F. 72°).

Das aus *salzsaurem p-Phenylendiamin, Aceton und KCN* in Bzl. erhaltene *Kondensationsprod.* wird aus Pyridin durch W. in sehr zers., bei 157—158° schm. Nadeln gefällt und ist in A., Lg., Ä. und Bzl. wl., in Pyridin ll. — Aus dem salzsauren p-Phenylendiamin, Benzaldehyd u. KCN in Bzl. entsteht das von Sachs u. Goldmann (l. c.) beschriebene Di-α-cyanobenzyl-p-phenylendiamin (F. 163°). Die Verseifung des Nitrils zum *Amid* $C_{22}H_{22}O_2N_4$ (F. unscharf bei 200°) verläuft nicht ganz glatt. — 1 Mol. m-Toluylendiamin und 2 Mol. Acetoncyanhydrin in Ä. geben das *Dinitril* $C_{15}H_{20}N_4$ in 50% Ausbeute; Nadeln, F. 85—86°; ll. in Ä., A., Bzl., Aceton, weniger in Lg., unl. in W. u. HCl; färbt sich an der Luft rosa u. wird trübe. — *Entsprechendes Amid*. Warzen, F. 200°. — Das *Mononitril*, $C_{11}H_{15}N_3$, bildet sich aus äquimolekularen Mengen Toluylendiamin und Acetoncyanhydrin in Ä.; Ausbeute: 83%. Nadeln, F. 90—91°; ll. in A., Ä., Bzl. und Aceton, schwerer in Lg., sll. in verd. HCl; bräunt sich sehr schnell an der Luft. — Das Nitril kombiniert sich in schwach saurer Lsg. mit p-Nitrodiazobenzolchloridlsg. zu dem *Azofarbstoff* $(CH_3)(NH_2)C_6H_2(\cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_3$. Kristalle aus h., absol. A. durch W. gefällt. — Bei ³/₄-stdg. Erwärmen der Lsg. des Farbstoffs in konz. H_2SO_4 wird die *Verb.* $C_{17}H_{17}O_4N_5$ (s. nebenstehende Formel, vergl. dazu Bischoff, l. c.) erhalten; dunkelbrauner Nd.; l. in Pyridin und h. Natronlauge; die Lsg. wird durch W., bezw. Essigsäure gefällt. — *Amid* aus dem Mononitril; F. 169°, zll. in A., Ä. und Bzl., schwerer in Lg.



2 Mol. Benzidin u. 1 Mol. Acetoncyanhydrin in Ä. kondensieren sich zu dem *Dinitril* $C_{20}H_{22}N_4$; Kristalle aus Pyridin; unl. in verd. HCl, k. A., Ä., Bzl. und Lg. — *Amid*, $C_{20}H_{26}O_2N_4$. Blättchen, F. oberhalb 255°; l. in Pyridin. — Das *Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ (Reissert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1459; Eckstein, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3318) entsteht aus molekularen Mengen Phenylhydrazin und Acetoncyanhydrin in Ä. neben öligen Prodd. (Ausbeute: 55,55%). Prismen, F. 70°. Das Nitril reagiert nicht mit CS_2 (vgl. dazu Fischer, Liebigs Ann. **190**. 114; Liebermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 788) enthält also keine NH_2-Gruppe; seine Konstitution entspricht obiger Formel (Eckstein) und nicht der von Reissert (l. c.) aufgestellten. — Molekulare Mengen Phenylhydrazin u. Acetessigestercyanhydrin in Ä. geben das *Methylphenylpyrazolon*, $C_{10}H_{10}ON_2$ (Knorr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 548); F. 127°.

Aus salzsaurem α-Naphtylamin, KCN und Aceton in Lg. oder Bzl., sowie aus α-Naphtylamin und Acetoncyanhydrin in Ä. bildet sich die *Verb.* $C_{14}H_{14}N_2$ in geringer Ausbeute; bei 63—64° schm., sehr zers. Nadeln; aus k. A. durch W. gefällt; l. in Ä., A., Bzl., Lg., empfindlich gegen W. und verd. HCl; färbt sich an der Luft violett. — *Amid*, $C_{14}H_{16}ON_2$. Nadeln aus A. u. W., F. 129—130°. — Die aus β-Naphtylamin nach beiden Verff. erhaltene *Verb.* $C_{14}H_{14}N_2$ ist ein Kristallpulver, F. 106—107°; l. in A., Ä., Aceton, unl. in Lg.; ist wesentlich beständiger als die α-Verb. — *Amid*, $C_{14}H_{16}ON_2$. Blättchen, F. 168—169°; l. in Aceton und Bzl., fast unl. in Ä.; die alkoh. Lsg. fluoresziert wie β-Naphtylamin; bräunt sich an der Luft. — Durch konz. HCl wird das Nitril zu der bei 187—188° schm. *β-Naphtylamino-β-isobuttersäure* (Bischoff, Mintz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2349) verseift. — Die Kondensation von β-Naphtylaminchlorhydrat u. KCN mit Benzaldehyd in Bzl. führt zum *Nitril* $C_{18}H_{14}N_2$ (Sachs, Goldmann, l. c.). Mit konz. H_2SO_4 geht das Nitril in eine Sulfosäure über. — Aus der Nitrillsg. in 80%ig. H_2SO_4, zu der innerhalb 3 Tagen je 5 ccm konz. H_2SO_4 hinzugefügt werden, wird ein Rohprod. erhalten, aus dem zunächst die alkaliunl. *Verb.* $C_{18}H_{16}ON_2$ gewonnen wird; rosa gefärbtes Kristallpulver aus Bzl., bräunt sich bei 130°, schm. bei 255°. Als Hauptprod. entsteht das *Amid* $C_{18}H_{16}ON_2$; ziemlich weißes Pulver, aus Bzl. durch Lg. gefällt, F. 158—159°; l. in Bzl., Pyridin u. absol. A.; letztere Lsg. färbt sich beim Kochen grün. — Das Amid wird zu der *Säure* $C_{18}H_{15}O_2N$ verseift; Kristallpulver aus h. Bzl., F. 175—176°; färbt sich an der Luft rosa. — Das aus Phenol (2 Mol.), KCN (1 Mol.) und Benzaldehyd (1 Mol.) in Bzl. erhaltene Prod. (F. 122—123°) geht beim Lösen in absol. A. und Fällen mit W., vermutlich infolge Verseifung des zunächst gebildeten Nitrils, in das bei 138—140° schm. *Amid*, $C_6H_5\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$, über. — Beim Lösen in konz. H_2SO_4 lagert sich das Amid in die isomere *Verb.* $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ (?) um; rosa Flocken, F. oberhalb 255°; l. in A. mit roter Farbe, in Alkalien mit orangeroter Färbung, die beim Ansäuern verschwindet. — Resorcin gibt nach dem Verf. 1. mit Benzaldehyd einen amorphen, stickstofffreien, oberhalb 255° schm. Körper. — Die Unters. über das Verhalten von o- u. p-Oxybenzoesäure, β-Oxynaphtoesäure etc. gegen Benzaldehyd und KCN haben kein positives Ergebnis geliefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 986—1013. 24/3. [20/2.] Dresden. Lab. f. Farbenchem. etc. der Techn. Hochschule.) Schmidt.

P. Echtermeier, *Beiträge zur Kenntnis der Chinasäure.* Die chinasauren Alkaloide zeigen große Unterschiede in ihrem Kristallisationsvermögen u. Wassergehalt; größtenteils bilden sie Sirupe, die manchmal erst nach monatelangem Stehen über H_2SO_4 fest werden. Cinchoninsalz, $C_7H_{12}O_6\cdot C_{19}H_{22}ON_2\cdot 10H_2O$, weiße, warzenförmige Gebilde, bräunen sich bei 190°, schm. bei 195—196° unter Zers., ll. in W. und A., fast unl. in Ä. — Chinidinsalz, $C_7H_{12}O_6\cdot C_{20}H_{24}O_2N_2\cdot 2H_2O$, warzenförmige Kristalle, F. 178—179°, ll. in W. und A., unl. in Ä. — Cinchonidinsalz, $C_7H_{12}O_6\cdot C_{19}H_{22}ON_2\cdot 4H_2O$, glänzende Nadeln, bräunen sich gegen 210°, schm. bei 216° unter Zers., ll. in W. und A., swl. in Ä., kristallisiert leicht. — Chininsalz, $C_7H_{12}O_6\cdot C_{20}H_{24}O_2N_2\cdot 3H_2O$, weiße, sternförmige Kristalle aus W., F. 187—188°, kristallisiert leicht. — Strychninsalz, $C_7H_{12}O_6\cdot C_{21}H_{22}O_2N_2\cdot H_2O$, weiße, steinharte Kristallm., ll. in W. und A., unl. in Ä. — $C_7H_{11}O_6Ag$, weiße, am Licht sich bald gelb färbende, warzenförmige Gebilde. — Das Na-Salz wurde nach 9 Monate langem Stehen im Vakuumexsikkator fest erhalten, das K- und NH_4-Salz aber nicht.

Chinasäuremethylester, $(OH)_4C_6H_7COOCH_3$, aus chinasaurem Ag und Jodmethyl in methylalkoh. Lsg. am Rückflußkühler, weiße Nadeln aus Holzgeist, schm. bei 126° zu einer milchigen, erst bei 142—143° klar werdenden Fl. zusammen, ll. in W. und A., unl. in Ä., Bzl. und PAe. — Durch Einw. von 1 Mol. $POCl_3$ auf ein Gemisch von je 3 Mol. Chinasäure und Phenol nach Seifert gelang es nicht

den Phenylester analysenrein in guter Ausbeute zu erhalten. — Die Einw. von NH_3, Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin und Anilin auf den Chinasäuremethylester führte gleichfalls nicht zu analysierbaren Prodd., ebenso gelang es nicht, aus Chinasäure und Thionylchlorid das Chinasäurechlorid darzustellen.

Die Eigenschaften der vom Vf. dargestellten *Tetraacetylchinasäure* stimmten mit den Angaben von ERWIG u. KOENIGS überein. Der aus dem Ag-Salz u. Jodmethyl dargestellte *Methylester* bildete einen gelblich gefärbten Sirup. *Tetraacetylchinasäurephenylester*, $(C_2H_3O_2)_4C_6H_7COOC_6H_5$, aus der S., Phenol u. $POCl_3$ nach SEIFERT, derbe, farblose Kristalle aus verd. A., F. 167°, ll. in h. A. und Eg., unl. in k. W. und Ä. — Durch Einw. von Thionylchlorid auf tetraacetylchinasaures Ag wurde das *Chlorid* als schwach gelb gefärbte, zähe M. erhalten.

Versuche zur Benzoylierung der Chinasäure: Die Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN erwies sich als unzweckmäfsig. Durch Erhitzen von Chinasäure mit 4 Mol. Benzoylchlorid am Rückflufskühler auf 130—140° erhielt Vf. *Tetrabenzoylchinasäure*, $(C_7H_5O_2)_4C_6H_7COOH \cdot 2H_2O$, gallertartiger Nd., F. des bei 100° getrockneten Prod. 137—138°, ll. in A. und Ä., fast unl. in h. W., verliert bei 95° nur 1 Mol. Kristallw., ferner Benzoesäure, ein *Tribenzoylchinid*, $C_{28}H_{22}O_8 \cdot H_2O$ (?), weifse Nadeln aus Eg. oder Essigester, F. 107—108°, l. in h. A., und in sehr geringer Menge ein Körper vom F. 180—182° mit 73,3 °/₀ C und 4,34 °/₀ H. — $(C_7H_5O_2)_4C_6H_7COONa \cdot 2H_2O$, weifse Kristallm., swl. in k. W., unl. in Ä. $(C_7H_5O_2)_4C_6H_7COOAg \cdot 3H_2O$, weifser, käsiger, am Licht sich gelbbraun färbender Nd., ll. in A. und NH_3, swl. in h. W., unl. in Ä. und k. W. — *Tetrabenzoylchinasäureäthylester*, $(C_7H_5O_2)_4C_6H_7COOC_2H_5$, aus dem Ag-Salz u. Jodäthyl in alkoh. Lsg., weifses, amorphes Pulver aus verd. A., backt bei 134° zu einer braunen M. zusammen, unl. in W., l. in Ä. und h. A. — Das durch Einw. von Thionylchlorid auf das Na-Salz gewonnene *Tetrabenzoylchinasäurechlorid* bildete ein dickfl. Öl. — Durch Benzoylierung von Chinasäure in Pyridinlsg. erhielt Vf. *Tribenzoylchinid*, $(C_7H_5O_2)_3C_6H_7C{<}O_2{>}$, glänzende Kristalle aus A., F. 148°, l. in Ä. und h. A., unl. in W. und Sodalsg., Benzoesäure und etwas Tetrabenzoylchinasäure. — Beim Erhitzen von Chinasäure mit 4 Mol. Benzoylchlorid über freier Flamme in Ggw. von $ZnCl_2$ endlich entsteht vermutlich zunächst Tetrabenzoylchinasäure, die weiterhin in *Dibenzoylhydrochinon*, $C_6H_4(C_7H_5O_2)_2$, feine Nadeln aus h. A., F. 199°, unl. in Ä. und W., l. in h. A. und Eg., CO_2 und Benzoesäure zerfällt:

$$(C_7H_5O_2)_4C_6H_7COOH + O = C_6H_4(C_7H_5O_2)_2 + 2C_6H_5COOH + CO_2 + H_2O.$$

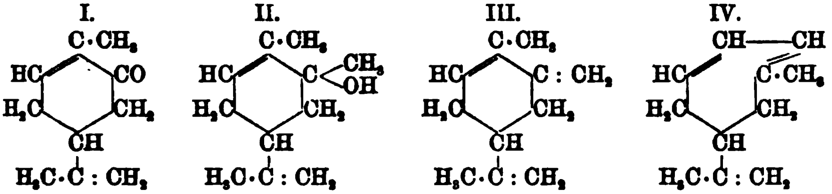
Die B. von Dibenzoylhydrochinon dürfte sich zum Nachweis von Chinasäure sehr eignen.

Bei der Einw. von HNO_3, D. 1,5, auf Chinasäure in Ggw. von P_2O_5 wurden weifse Nadeln vom F. 157° unter Zers. erhalten, welche saure Rk. zeigten und N-haltig waren. — Bei mehrstündigem Erhitzen von Chinasäure, bezw. Tetraacetylchinasäure mit Phenol und $ZnCl_2$ auf 155° entstanden dunkelrote, in W. unl., in Sodalsg. und Natronlauge mit gelber Farbe l. Farbstoffe. (Arch. der Pharm. **244**. 37—57. 13/3. Braunschweig. Pharm. Inst. der Herzogl. Technischen Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

Hans Rupe und **Karl Liechtenhan**, *Zur Kenntnis des Carvons. Zweite (vorläufige) Mitteilung: Über die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvon.* Als Fortsetzung der synthetischen Arbeiten RUPEs über Terpenoxyde (vgl. RUPE, SCHLOCHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1719; C. **1905**. I. 1645) beabsichtigten Vff., durch Behandeln von *Carvon* (I.) mit $CH_3 \cdot MgJ$ das *Methylcarveol* (II.) darzustellen, und von diesem aus durch Anlagerung von W. etc. zum Methylpinol zu gelangen. Bei der Umsetzung des Carvons mit der Alkylmagnesiumverb. bildete sich jedoch ein jodhaltiges Prod., das zur Reinigung mit alkoh. KOH gekocht und

dann mit Wasserdampf destilliert wurde. Die Hauptmenge des Destillats bestand dann aus einem *KW-stoff* $C_{11}H_{16}$; Öl mit angenehmem, an Limonen und Cajeputöl erinnerndem Geruch; Kp_{10}. 72,5—74°; $Kp_{745,5}$. 195—197°; D^{20}. 0,8728; n_D^{20} = 1,5007; $[\alpha]_D^{20}$ = +70,38°, nach einigen Wochen +69,72°. — Der KW-stoff nimmt in Chlf. oder Eg. drei u. dann langsam noch ein viertes Atom Brom auf unter B. eines zähfl. Öles. — Dies würde für das Vorhandensein von nur zwei Doppelbindungen sprechen, doch deutet der für die Mol.-Refr. gefundene Wert $\mathfrak{M}_D$ = 49,93 darauf hin, daſs noch eine dritte Doppelbindung im Molekül anzunehmen ist. Der KW-stoff $C_{11}H_{16}$ dürfte demnach Formel III. besitzen oder aber ein 7-Ring IV. sein; in diesem Falle

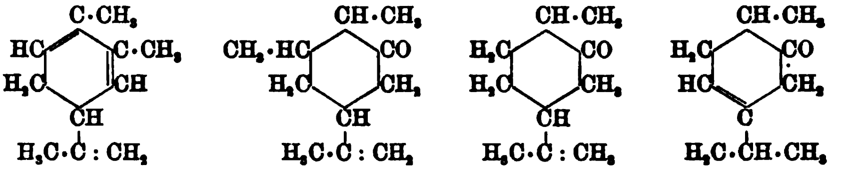


müſste der Vorgang bei seiner B. ein ähnlicher sein, wie bei der BAEYERschen Eucarvonsynthese, denn letzteres Keton enthält nach WALLACH (LIEBIGs Ann. **339**. 94; C. **1905**. I. 1320) ebenfalls einen 7-Ring. — Die Formel V. halten Vff. für ausgeschlossen, weil ein Körper dieser Konstitution sich leicht zu einem echten Benzolderivat isomerisieren und auch wegen der Nachbarstellung der neu entstandenen Doppelbindung und des asymm. C-Atoms viel stärker optisch-aktiv sein sollte. — Der KW-stoff $C_{11}H_{16}$ liefert mit Ferricyanwasserstoff in 20%ig. HCl weiſse, in A. und W. ll. Nädelchen einer Doppelverb.; versucht man, aus letzterer den KW-stoff mittels Soda zu regenerieren, so erhält man ein chlorhaltiges Prod.; wendet man 45%ig. Phosphorsäure an, so entstehen — wohl durch Oxydation — hochsiedende, harzige Öle. — Bei der Reduktion mit Na + Amylalkohol nimmt der KW-stoff $C_{11}H_{16}$ 2 Atome H auf unter B. eines *KW-stoffs* $C_{11}H_{18}$; $Kp_{9,5}$. 72—74°; Kp_{745}. 193 bis 195°; D^{20}. 0,8594; $[\alpha]_D$ = —27,18°; $\mathfrak{M}_D$ = —50,11°. — Auch die B. dieses Dihydroprod. spricht zu Gunsten der Formel III. für den KW-stoff $C_{11}H_{16}$, da sich das Phellandren, das ebenfalls eine :C:CH_2-Gruppe aufweist, nach SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1035; C. **1903**. I. 1134) gleichfalls mit Na + Amylalkohol reduzieren läſst; die Umkehrung der Drehungsrichtung beim Übergang von $C_{11}H_{16}$ zu $C_{11}H_{18}$ ist auf das Auftreten eines neuen asymm. C-Atoms zurückzuführen.

Bei der Einw. von CH_3·MgJ auf das Carvon entsteht neben dem KW-stoff $C_{11}H_{16}$ in kleiner Menge ein *Keton* $C_{11}H_{18}O$, das dem Gemisch mittels Hydroxylamin entzogen wurde. Das so gewonnene Oxim lieſs sich in einen flüssigen und einen festen Anteil scheiden, und zwar gaben 200 g rohes Keton 25 g flüssiges u. 6,8 g festes Keton. Kp_{11}. des ersteren 141—145°; bei andauernder starker Abkühlung scheint es in das feste Oxim überzugehen. — Die Verseifung der Oxime durch sd. 10%ig. H_2SO_4 vollzieht sich auffällig langsam; das regenerierte Keton stellte ein Öl vom Kp_9. 99—100° dar, nach Reinigung über das Semicarbazon war der Kp_{11}. 102—103,5°. Auch dieses Semicarbazon scheint nicht einheitlich zu sein, denn nur ein Teil desselben erstarrte kristallin., während der Rest bei Zimmertemperatur schmierig und nur in der Kälte fest war. — Der so weit als möglich gereinigte KW-stoff $C_{11}H_{18}$ ist ein dihydrocarvonartig riechendes Öl; D^{20}. 0,9270; n_D^{20} = 1,48157; $\mathfrak{M}_D$ = 51,03. Er dürfte das *Methyldihydrocarvon* (VI.) sein, da anzunehmen ist, daſs sich das CH_3·MgJ an die zur CO-Gruppe in α,β-Stellung befindliche Doppelbindung angelagert hat. — *Oxim*, $C_{11}H_{19}ON$. Durchsichtige Prismen aus verd. A.; F. 135—136°. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{21}ON_3$. Schmale, sechsseitige Blättchen aus Methylalkohol; F. 180—181°.

Das *Dihydrocarvon* (VII.) geht nach WALLACH beim Kochen mit verd., nach BAEYER beim Behandeln mit k. konz. H_2SO_4 in *Carvenon* (VIII.) über; an die

V. VI. VII. VIII.



Stelle dieser Isomerisation tritt jedoch eine Anlagerung von H_2O, wenn man das Dihydrocarvon 24 Stdn. mit 40%ig. H_2SO_4 schüttelt. Das entstehende *8-Oxytetrahydrocarvon* (IX.) ist identisch mit dem von KNÖVENAGEL und SAMEL (S. 1019) beschriebenen, durch Reduktion von *Carvonhydrat* gewonnenen Körper. Sehr zähfl. Öl; Kp_{11}. 143—144°; D^{20}. 1,0083; n_D^{20} = 1,4788; $\mathfrak{M}_D$ = 48,12. — *Oxim*, $C_{10}H_{19}O_2N$. Dicke, flächenreiche Kristalle aus verd. A.; F. 120—121°; sll. in W. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}O_2N_3$. Derbe Kristalle aus Methylalkohol, die, sehr langsam erhitzt, bei 150° erweichen und bei 157—158° schm. — Beim Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 im Dampfstrom liefert das Oxytetrahydrocarvon *Carvenon*; die Reduktion mit Na + A. führt zur *α-Verb. des 2,8-Dioxyterpans* (X.); Prismen aus Bzl.; F. 112—113°.

$$\text{IX. } CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CO - CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}>CH\cdot \overset{OH}{C}<\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix} \quad \text{X. } CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH(OH)-CH_2\\ CH_2 —— CH_2\end{matrix}>CH\cdot \overset{OH}{C}<\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$$

Hierdurch ist für das Oxytetrahydrocarvon die Formel IX. bewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1119—26. 24/3. [5/3.] Basel. Univ.-Lab. II.) STELZNER.

D. Vorländer u. **C. Siebert**, *Neue aromatische Kohlenwasserstoffe.* Bei Verss., aus *Diphenylessigsäure* oder *β,β-Diphenylpropionsäure* durch Dest. der Ba-Salze Tetraphenylaceton, bezw. Tetraphenyldiäthylketon zu erhalten, gewannen Vff. aus der letztgenannten S. ein Gemisch von öligen Zersetzungsprodd., unter welchen nur *Stilben*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, näher charakterisiert werden konnte. Das Ba-Diphenylacetat lieferte dagegen — neben anderen KW-stoffen — reichliche Mengen einer sehr gut kristallisierenden Verb. $C_{27}H_{20}$, die Vff. als *symm. Tetraphenylallen* auffassen. Die Entstehung dieses farblosen KW-stoffs dürfte auf eine primäre B. von *Tetraphenylaceton* zurückzuführen sein:

$$(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot Ba\cdot O\cdot OC\cdot CH(C_6H_5)_2 - BaCO_3 = (C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)_2;$$
$$(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)_2 - H_2O = (C_6H_5)_2C{=}C{=}C(C_6H_5)_2;$$

allerdings ist es nicht gelungen, durch Anlagerung von W. an das Allenderivat zu dem Keton zurück zu gelangen. Das in der zweiten Phase frei werdende W. verwandelt einen Teil des Ba-Salzes in *Diphenylmethan.* — Für die angenommene Formel des neuen, bei 164° schm. KW-stoffes sprechen folgende Gründe: Die Verb. ist ungesättigt; sie bildet mit SS. unbeständige Additionsprodd. (vgl. LIEBIGs Ann. **341**. 26; C. **1905**. II. 819) und läßt sich zu *α,α,γ,γ-Tetraphenylpropan*, $(C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$, reduzieren. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht, neben CO_2, als Endprod. nur *Benzophenon.* Von SS., auch Halogenen, wird das Tetraphenylallen zu einem bei 135° schm. KW-stoff isomerisiert, der die Formel: $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\ C(C_6H_5)_2\end{matrix}>CH$ haben dürfte, da er mit CrO_3 kein Benzophenon ergibt u. mit Brom ein tertiäres, gegen Alkalien beständiges Monobromderivat liefert; eine Zurückverwandlung in das Allenderivat war nicht möglich. — Der bei 164° schm. KW-stoff wurde auf

2 Wegen synthetisiert: *Benzalacetophenon* reagiert nach KOHLER (Amer. Chem. J. **29**. 352; C. **1903**. I. 1179) mit Phenylmagnesiumbromid unter B. von *Diphenylpropiophenon* (KOHLER, Amer. Chem. J. **31**. 649; C. **1904**. II. 444), welches seinerseits $C_6H_5 \cdot MgBr$ anlagert. Der so gewonnene *α,α,γ,γ-Tetraphenylpropylalkohol*:

$$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$$

läſst sich durch Kochen mit HCl oder Acetanhydrid in *1,1,3,3-Tetraphenylpropylen-1*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH:C(C_6H_5)_2$, überführen, mit welchem Brom eine Verb. $(C_6H_5)_2CH \cdot CBr:C(C_6H_5)_2$ oder $(C_6H_5)_2C:CH \cdot CBr(C_6H_5)_2$ liefert, die beim Kochen mit alkoh. Kali in das Tetraphenylallen übergeht. — Die beiden Doppelbindungen des Allens konnten aber auch in anderer Reihenfolge eingeführt werden: Das *Monobromderivat des Diphenylpropiophenons* (KOHLER, Amer. Chem. J. **33**. 41; C. **1905**. I. 523) wird von alkoh. KOH in *Phenylbenzalacetophenon*, $(C_6H_5)_2C:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, umgewandelt; die Doppelbindung dieses *α*-ungesättigten Ketons ist — ähnlich wie beim Phenylbenzalaceton von KLAGES und FANTO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1433; C. **99**. II. 112) — gegen die meisten Addenden (auſser gegen Brom) ziemlich indifferent; dagegen reagiert die CO-Gruppe mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ leicht unter B. von *1,1,3,3-Tetraphenylpropylen-2-alkohol-1*, $(C_6H_5)_2C:CH \cdot C(C_6H_5)_2(OH)$, der sich mittels Acetanhydrid leicht in Tetraphenylallen überführen läſst.

Bei 150—160° getrocknetes *diphenylessigsaures Ba* wurde unter 15—20 mm Druck in Portionen von 15—20 g trocken destilliert; hierbei ging anfangs ein rötliches Öl über, dann zugleich mit diesem ein schon im Retortenhals kristallinisch erstarrendes Prod. Die festen Anteile (ca. 5,5 g) wurden von den fl. (ca. 7 g) getrennt u. aus Aceton umgel.; Nadeln oder Prismen; F. 164—165°; ll. in Bzl., Chlf., CS_2; l. in Eg., Ä.; wl. in PAe., färbt sich beim Übergieſsen mit konz. H_2SO_4 dunkelviolettbraun und l. sich mit grünlichbraunvioletter Farbe; beim Stehen geht die Nuance in Rot, bezw. nach 1—2 Stdn. in Orange über; beim Erwärmen entfärbt sich die Fl. sofort. Ähnlich wirken konz. Lsgg. von HCl oder HBr in Eg. — Der gepulverte KW-stoff nimmt zwischen 0° und —15° 5—10% Halogenwasserstoff auf unter B. braunschwarzer Additionsprodd. und gleichzeitiger langsamer Umlagerung in den bei 135° schm. KW-stoff. — Tetraphenylallen ist beständig gegen Alkalien, Acetanhydrid, Phenylhydrazin, sowie Alkylmagnesiumsalze und vereinigt sich auch nicht mit Na-Malonester. — Bei der Reduktion mit HJ + P in sd. Eg., ebenso beim Kochen mit Na + A., geht das Allenderivat in *1,1,3,3-Tetraphenylpropan*, $C_{27}H_{24}$, über. Nadeln aus A.; F. 139°; l. in Bzl., Chlf., Ä.; färbt sich nicht mit konz. H_2SO_4; wird von Brom erst bei 100—110° angegriffen, und zwar unter B. öliger oder harziger Derivate, die sich durch Kochen mit alkoh. KOH oder Piperidin nicht völlig entbromen lassen; doch dürfte hierbei *Bromtetraphenylallen* entstehen, denn die Prodd. zeigten die fuchsinrote Lösungsfarbe des letzteren in konz. H_2SO_4. — Durch Nitrieren waren ebensowenig gut definierte Abkömmlinge zu erhalten. — Die Oxydation des Tetraphenylallens mit CrO_3 in sd. Eg. ergab *Benzophenon*; beim Zutropfen des Oxydationsmittels zu der k. Eg.-Lsg. des KW-stoffs konnte ein *Zwischenprod.* isoliert werden, das aus A. in Nadeln oder Prismen vom F. 195—197° kristallisiert; ll. in Bzl. und Chlf., schwerer in Aceton; färbt sich mit konz. H_2SO_4 rötlich, bezw. gibt beim Erhitzen eine braune Lsg. — Läſst man Chlor oder Brom auf eine k. Chlf.-Lsg. des Tetraphenylallens einwirken, so entwickelt sich HHlg.; mit Brom gewinnt man ein *Monobromderivat des bei 135° schm. KW-stoffs*, $C_{27}H_{19}Br$. Flache Nadeln oder prismatische Tafeln aus wss. Aceton, bezw. A.; F. 167—168°; gibt an Alkalien kein Brom ab; Lsg. in konz. H_2SO_4 fuchsinrot. Gleichzeitige Umlagerung u. Bromierung tritt auch beim Überleiten von Br-Dampf über

das Allenderivat ein; beim Erwärmen oder 12-stdg. Stehenlassen einer Bzl.-Lsg. desselben mit wenig Jod erfolgt die Isomerisation ebenfalls.

Der durch Einw. saurer Mittel auf Tetraphenylallen erhältliche *isomere KW-stoff* $C_{27}H_{20}$ ist etwas leichter l. als das Ausgangsprod.; er scheidet sich aus sd. Methylalkohol in prismatischen Kriställchen oder aus Blättchen zusammengesetzten Büscheln ab; F. 134—135°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 orangegelb; verbindet sich bei 0° nicht mit HHlg; liefert bei der Bromierung das schon erwähnte, bei 167 bis 168° schm. *Monohalogenderivat.* — Bei der Reduktion mit HJ + P entsteht ein neuer *KW-stoff*, vermutlich $C_{27}H_{22}$. Nadeln aus A.; F. 113—114°; färbt sich nicht mit konz. H_2SO_4. — Durch Oxydation des bei 135° schm. KW-stoffs mit CrO_3 in sd. Eg. bildete sich bei 12-stdg. Kochen ein in Alkalien unl. Prod.; Spieße aus A.; F. 146—148°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 citronengelb und liefert beim Erwärmen eine violette Lsg.; mit Hydroxylamin entstand ein festes, jedoch nicht kristallisierbares Oxim.

Als *Nebenprodd. der Dest. von diphenylessigsaurem Ba* treten ölige Stoffe auf; 150 g eines solchen Rohöles gaben bei ca. 20 mm Druck 120 g vom Kp. 138—146°, die im wesentlichen aus *Diphenylmethan* bestanden. Aus den zwischen 170 und 243° übergehenden Anteilen (10 g) schied sich beim Erkalten ein *KW-stoff* noch unbekannter Zus. ab; Nadelbüschel aus verd. A.; F. 121°; ll. in Bzl., Chlf., Aceton, weniger in Eg.; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb; ist gegen sd. KOH beständig, wird aber von h. HCl in ein bei 104° schm. Prod. übergeführt; bei der Oxydation mit CrO_3 geben beide Substanzen *Benzophenon*; durch Bromieren des bei 121° schm. KW-stoffs bildete sich ein bei 104° unscharf schm. Bromid, welches beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 zunächst eine rosafarbene, dann eine bordeauxrote Lsg. gab.

Zur *Umwandlung des Tetraphenylpropylalkohols in das 1,1,3,3-Tetraphenyl-1-propylen*, $C_{27}H_{22}$, wurde mit der 20-fachen Menge 20%ig. HCl 4 Stdn. oder mit der 3-fachen Menge Acetanhydrid 6—8 Stdn. gekocht; Blätter aus A.; F. 127—128°; ll. in Bzl., Chlf., A.; wl. in PAe.; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb; lieferte bei der Reduktion mit Na + A. bei 139° schm. *Tetraphenylpropan*, das auch beim Kochen des Tetraphenylpropylalkohols mit HJ + P in Eg. entstand. — Läßt man Brom auf eine Chlf.-Lsg. des ungesättigten KW-stoffs einwirken, so wird das Halogen anfangs rasch entfärbt, dann aber wird die Lsg. rötlich und entwickelt HBr. Beim Eindampfen hinterbleibt *Tetraphenylmonobrompropylen*, $C_{27}H_{21}Br$; rechteckige Platten aus Aceton + A; F. 124°; geht durch Kochen mit alkoh. KOH in *Tetraphenylallen* über. — Bei der *Darst. des Tetraphenylallens aus Benzolacetophenon* wurden — trotzdem die Mutterlaugen größtenteils unaufgearbeitet blieben — die folgenden Ausbeuten erzielt: 95 g Benzalacetophenon ⟶ 90 g Diphenylpropiophenon ⟶ 94 g Tetraphenylpropylalkohol ⟶ 81 g Tetraphenylpropylen ⟶ 86 g Bromderivat ⟶ 55 g aus Aceton umkristallisiertes Tetraphenylallen. — Behufs Überführung in den *Tetraphenylpropylenalkohol*, $C_{27}H_{22}O$, wurde das *Phenylbenzalacetophenon* mit 2 Mol.-Gew. $C_6H_5 \cdot MgBr$ 2 Stdn. in Ä. gekocht; prismatische Kristalle aus A. oder PAe.; F. 138—139°; gibt mit konz. H_2SO_4 die gleiche Farbenrk. wie das Tetraphenylallen und verhält sich diesem auch sonst sehr ähnlich. Mit Brom entsteht das bei 166° schm. *Monobromid*, bei der Reduktion *Tetraphenylpropan*, beim Kochen mit HCl der bei 134° schm. *Umlagerungskohlenwasserstoff* und durch Oxydation mit CrO_3 *Benzophenon*. Zur Umwandlung in *Tetraphenylallen* kocht man den Tetraphenylpropylenalkohol 3 Stdn. mit Acetanhydrid; zuweilen findet sich das Allenderivat jedoch schon unter den Einw.-Prodd. des $C_6H_5 \cdot MgBr$ auf Phenylbenzalacetophenon. — Bei Verss., aus *Malonsäuredimethylester* und $C_6H_5 \cdot MgBr$ den *ditertiären Glykol* $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot (OH)C(C_6H_5)_2$ zu synthetisieren u. diesen mittels Acetanhydrid in Tetraphenylallen überzuführen, erhielten Vff. eine aus A. gut kristallisierende, bei 119° schm. Verbindung, aus der aber kein Allenderivat zu ge-

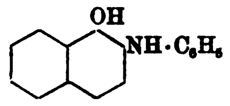
winnen war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1024—35. 24/3. [1/3.] Halle. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Martin Freund und **Fritz Mayer**, *Zur Einwirkung von Grignardschen Lösungen auf Michlers Keton.* Vff. haben die Rk. ausgeführt, um zu Alkoholen vom Typus $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot CH_2\cdot R$ zu gelangen, mußten aber feststellen, daß die Alkylmagnesiumsalze in der Kälte mit dem Keton $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CO$ lediglich Additionsprodd. lieferten, die bei der Zers. mit Eis das Ausgangsmaterial regenerierten, während in sd. Ä. — ähnlich wie dies KLAGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2633; C. **1902**. II. 584) schon in anderen Fällen beobachtete — gleichzeitig Wasserabspaltung eintrat, die zur B. von Äthylenderivaten führte. Von den so erhaltenen ungesättigten KW-stoffen ließ sich das Methylenderivat zu dem von TRILLAT (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1113; C. **99**. I. 1240) aus Acetal u. Dimethylanilin erhaltenen Äthanabkömmling reduzieren. Die neuen Olefine sind farblos u. färben sich beim Auflösen in SS. auch nur mäßig; ein Überschuß an S. zerstört die Färbungen wieder. — *1,1,p,p'-Tetramethyldiaminodiphenyläthylen*, $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:CH_2$, aus MICHLERschem Keton und $CH_3\cdot MgJ$ durch 2-stdg. Erhitzen in Ä.; Blättchen aus A.; F. 115—117°. — Wird von konz. HJ + rotem P bei 1-stdg. Kochen zu *1,1,p,p'-Tetramethyldiaminodiphenyläthan*, $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot CH_3$, reduziert; Blättchen aus A.; F. 67—68°; das Pt-Salz schwärzt sich bei 210° u. ist bei 215° völlig zers. — *1,1,p,p'-Tetramethyldiaminodiphenyl-1-propylen*, $C_{19}H_{24}N_2$, aus MICHLERschem Keton und Äthylmagnesiumjodid; grüngelbe Nädelchen aus A.; F. 99—100°. — Gab bei der Reduktion *1,1,p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylpropan*, $C_{19}H_{26}N_2$; Nadeln aus A.; F. 50—51°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1117—19. 24/3. [9/3.] Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. Physikal. Vereins.) STELZNER.

H. Euler, *Über die Bildung von Diazotaten u. Naphtochinonanilen aus Nitrosobenzol.* Wie BAMBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1218; C. **95**. II. 99, gefunden hat, reagieren *Nitrosobenzol*, *Hydroxylamin* u. *α-Naphtol* bei Ggw. von Soda unter B. von *Phenylazo-α-naphtol*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Vf. berichtet nun, daß die Rk. in Ggw. von Ätzalkali einen anderen Verlauf nimmt; es bildet sich dann *1,4-Naphtochinonanil*, $C_6H_5\cdot N:C_{10}H_6:O$; das Hydroxylamin spielt also unter diesen Umständen nur die Rolle einer schwachen Base und kann daher durch andere Basen, z. B. Ammoniak ersetzt werden. Versetzt man eine auf 0° gekühlte Lsg. von 0,5 g *Nitrosobenzol* in 10 g Aceton und einer Lsg. von 0,7 g *α-Naphtol*, 0,35 g Salmiak und 0,4 g Natron in 10 g W., so erhält man 0,5 g *1,4-Naphtochinonanil* und 0,1 g Anilinonaphtochinonanil (vgl. das folgende Ref.). 1,4-Naphtochinonanil kristallisiert aus Ä. in roten Säulen, F. 103°, ll. in Ä., A., Bzl., ll. in verd. Mineralsäuren u. Eg. mit roter Farbe, durch Alkalien wieder fällbar. Durch Zn + Essigsäure wird es zu einer reoxydabelen Leukoverb. reduziert, durch kochende, verd. H_2SO_4 in *α*-Naphtochinon und Anilin gespalten. Das Chlorhydrat des 1,4-Naphtochinonanils, $C_{16}H_{11}ON\cdot HCl$, wird beim Einleiten von HCl-Gas in die äth. Lsg. der Base in farblosen Kristallen erhalten, durch h. W. wird es zerlegt. — *1,4-Naphtochinon-p-tolil*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C_{10}H_6:O$, rubinrote Säulen (aus A.), F. 95° (unkorr.), ll. in A., Ä., Bzl. — *1,2-Naphtochinonanil*, $C_6H_5\cdot N:C_{10}H_6:O$, wurde durch Vermischen einer Lsg. von 4 g *Nitrosobenzol* in 40 g Aceton mit einer Mischung von 5,6 g *β-Naphtol* in 10 g Aceton u. 4,5 g Soda in 150 g W. bei 0° bereitet. Tiefgrüne Nadeln (aus A.), F. 99—100° (unkorr.), ll. in h. A., Ä., Bzl.; sehr unbeständig, verwandelt sich leicht in die Leukoverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1035—40. 24/3. [8/3.] Stockholm. Hochschule.) PRAGER.

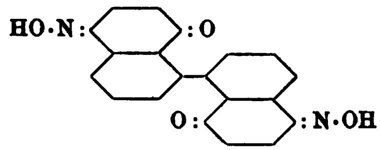
Astrid u. **Hans Euler**, *Naphtochinonanile und Derivate derselben.* (Vgl. das

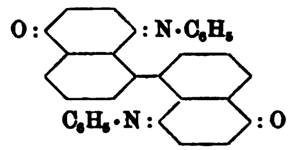
vorstehende Ref.) Das *1,2-Naphtohydrochinonanil* (Formel I.) erhält man, wenn man

I. 

5 g *Nitrosobenzol*, in 20 g Aceton gel., bei 0° mit einer Mischung von 7 g *α-Naphtol* in 10 g Aceton und 4 g Natron + 4 g Salmiak, in 30 g W. gel., versetzt u. nach 2 Stunden mit W. fällt. Farblose Schuppen aus Bzl., F. 156°, sll. in A., Ä., Bzl., l. in Alkalien, unl. in SS.

Anilino-1,4-naphtochinonanil, $C_{22}H_{16}ON_2$, entsteht häufig als Nebenprod. bei der Gewinnung von 1,4-Naphtochinonanil. Zum Hauptprod. der Rk. wird es, wenn man zu einer eiskalten Lsg. von 5 g *Nitrosobenzol* in 50 g Aceton eine Mischung von 7 g *α-Naphtol* in 10 g Aceton und 2 g Natronlauge in 30 g W. gibt. Rotviolette Schuppen oder Nadeln mit gelbgrünem Reflex, F. 178—179° (unkorr.), unl. in Ä., swl. in A., in SS. mit tief violetter Farbe l. Bei 3-stünd. Erhitzen von 0,5 g der Substanz mit 5 ccm A. und 2 ccm rauchender HCl auf 100° wurde Anilin u. eine bei 263° schm. Verb. von der Zus. eines Anilinonaphtochinons, $C_{16}H_{11}O_2N$, erhalten. Beim Erhitzen mit alkoh. HCl auf 150° wurde 2-Anilino-1,4-naphtochinon, $C_{16}H_{11}O_2N$ (F. 186° statt 190—191°) erhalten.

II. 

III. 

Als 5 g *1,4-Naphtochinonanil* mit 3,1 g *Hydroxylaminchlorhydrat* in 200 g A. und 0,5 l W. 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurden, waren folgende Prodd. entstanden: 1. einige Decigramme *1,4-Naphtochinonoxim*, $C_{10}H_7O_2N$; 2. als Hauptprod. der Rk. *Bi-1,4-Naphtochinonoxim* (Formel II.), hochrotes Pulver, F. oberhalb 300°, unl. in SS., ll. in Alkalien u. konz. NH_3; 3. *Bi-1,4-naphtochinonanil* (Formel III.), rotes Kristallpulver, F. 233°, ll. in Bzl., wl. in Ä., A., unl. in Alkalien, ll. in Eg. und verd. Mineralsäuren; die sauren Lsgg. werden durch W. gefällt u. durch Zinkstaub sofort entfärbt.

Bei der Einw. von *Nitrosophenol* auf *α-Naphtol* in Ggw. von NH_3 wurde statt des erwarteten 1,4-Naphtochinon-p-oxyanils, $C_{16}H_{11}O_2N$, ein Oxydationsprod. desselben, die *Verb.* $C_{16}H_{11}O_3N$ (braunviolettes, mikrokristallinisches Pulver, F. oberhalb 300°, ll. in A.) erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1041—45. 24/3. [8/3.] Stockholm. Hochschule.) PRAGER.

J. **Brandl**, *Über Sapotoxin und Sapogenin von Agrostemma Githago.* Chemischer Teil (mit **E. Mayr**). Zur *Extraktion der Samen von Agrostemma Githago* wurde das grobe Pulver der getrockneten Kornradesamen zur Entölung desselben mit Ä. ausgezogen u. dann 2—3 Tage lang mit 70%ig. A. (5 l auf 2500 g) erschöpft. Der alkoh. Auszug wird auf dem Wasserbade zu einem dickfl. Rückstande eingedampft, mit absol. A. angerührt, wobei nach anfänglicher Lsg. bei weiterer Zugabe von A. eine bald fest und pulverig werdende Ausscheidung von *Sapotoxin* entsteht. Fettgehalt der Samen 6,44%, Ausbeute an Rohsapotoxin 4,9—6,1, in maximum 7,7%. — Darst. von reinem Sapotoxin geschah mittels des Reinigungsverf. mit Bleiacetat und Bleiessig und Extraktion mit absol. A. — Aus den alkoh. Auszügen fiel in der Kälte das reine Sapotoxin (18% des Rohsapotoxins) aus; der in absol. A. unl. Rückstand (10,5% des Rohsapotoxins) ist ein hochprozentiges Sapotoxin. — Das reine Sapotoxin war hellgelb in W. l., gab mit Bleiacetat keine Trübung, mit Bleiessig eine weißgrünliche, mit Barytwasser eine gelbliche Fällung. Ist von braunstichiger, stumpf gelber Farbe, wird beim Reiben elektrisch. Konz. H_2SO_4

löst es mit gelber Farbe, die allmählich purpurrot wird u. im Spektrum bei E ein Absorptionsband zeigt; HNO_3 löst es mit gelbroter Farbe; NH_3 färbt es gelb, $FeCl_3$ braunrot. Ammoniakalische Ag-Lsg. wird beim Kochen durch Sapotoxin reduziert, $KMnO_4$ in alkal. k. Lsg. sofort entfärbt; FEHLINGsche Lsg. zeigt keine Reduktionserscheinungen. Beim Verbrennen auf Platinblech starkes Aufblähen unter Entw. eines rufsig brennenden Gases, fast keinen Rückstand hinterlassend. In 2 °/₀ Lsg. drehte es im Zweidecimeterrohr das polarisierte Licht 0,22° nach rechts. Zus.: C 54,23 °/₀, H 7,23 °/₀, O 38,54 °/₀. Mol.-Gew. (Best. nach RAOULT) 1810.

Zur *Spaltung von Agrostemma-Sapotoxin in Sapogenin und Zucker* wurden 15 g Sapotoxin mit 200 ccm 4 °/₀ig. H_2SO_4 ca. 3 Stdn. im Kochsalzbad erhitzt. Das rohe gepulverte Sapogenin von meist braungrauer Farbe bildete sich aus Rohsapotoxin zu 19—21,5 °/₀, aus ganz reinem zu 37,37 °/₀. Das Rohsapogenin wurde auf dem Wasserbade mit viel Essigäther extrahiert, die gelbe Lsg. vom schwärzlichen Rückstand k. abgesaugt u. abdestilliert; das zurückbleibende, gelbliche, pulverige Sapogenin läfst sich aus dem 5—6-fachen Gewicht absol. A. kristallisieren. Vollkommen weifses Prod. aus mkr. feinen, oft büschelförmigen Nadeln; Zers. 220°, 190° Gelbfärbung, die bei höherer Temperatur in Braunschwarz übergeht, 210° sintert es. — Das Sapogenin ist eine gesättigte S., die aus kohlensauren Alkalien CO_2 austreibt; keine Gelbfärbung mit Soda oder mit fixem Alkali, in k. konz. H_2SO_4 gel. zunächst farblos; allmählich wird die Lsg. gelbrötlich, dann rosa u. schwach fluoreszierend, zuletzt kirschrot. Zuerst ein breites Absorptionsband im Grün zwischen D und E, dann später ein schmäleres in der Nähe von C. In 2 °/₀ig. Lsg. (mit Soda) dreht im Zweidecimeterrohr das polarisierte Licht 1,6° nach rechts. Zus.: C 66,28 °/₀, H 8,62 °/₀, O 25,1 °/₀. Mol.-Gew. (nach RAOULT) 605; 648, (nach der Siedemethode) 643; 662. Einem Mol.-Gew. von 634 entsprechende Formel ist $C_{35}H_{54}O_{10}$ mit C 66,24 °/₀, H 8,52 °/₀, O 25,24 °/₀. — Die *weiteren Produkte der Sapotoxinspaltung* (die Zucker) befinden sich im Filtrat des Rohsapogenins. Das von H_2SO_4 befreite Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand mehrmals mit absol. A. ausgekocht. Der nach dem Verdunsten zurückbleibende bräunliche Sirup ist optisch-inaktiv, zeigt in wss. Lsg. mit Hefe innerhalb 24 Stdn. fast keine Gärung, gibt Furfurolrk., färbt fuchsinschweflige S. nicht. Mit Phenylhydrazin daraus drei Osazone herstellbar: 1. F. 180°, mkr. feine Nadeln, 2. F. 203°, mkr. feine Warzen, 3. F. 205°, in Kristallform, F. und schwacher Linksdrehung (0,1 in 12 g Eg., im Eindecimeterrohr 0,63°) dem Glucosazon gleichend. — Die Natur der Zucker ist nicht entschieden. Auf Traubenzucker berechnet, ist der Zuckergehalt 51,92 °/₀ des angewandten Sapotoxins.

Derivate des Agrostemma-Sapogenins. Das Sapogenin wurde mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 *acyliert*, und es wurde dabei ein aus Methylalkohol kristallisierender Körper erhalten. Als Nebenprod. entstand eine wasserl., mit Bleiessig Fällung gebende, hämolytisch nicht wirksame Substanz. — *Sapogeninkalium.* In einer Lsg. von 4,2 K_2CO_3 in 180 ccm W. wurden 10 g Sapogenin durch schwaches Anwärmen gel., 900 ccm 90 °/₀ A. hinzugefügt und das Kaliumsalz mit 1300 ccm Ä. gefällt. Aus viel 80 °/₀ A. umkristallisiert, bildet es feine, weifse Nadeln. Ausbeute 8,3 g. — Klar in W. l., reagiert auf Lakmus (nicht auf Curcumapapier) alkal., gibt sofortige Fällungen von Metallsalzen mit Bleiacetat, Silbernitrat, Bariumchlorid, Quecksilberchlorid, Kupfersulfat; nach kurzer Zeit mit Magnesiumsulfat. — Reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. und FEHLINGsche Lsg. beim Kochen nicht. Kristallisiert mit W. oder A. Verliert bei 110° 10,28 °/₀, bezw. 10,92 °/₀ seines Gewichts. Enthält 10,22 °/₀ K auf lufttrockene, 11,47 °/₀ K auf bei 110° getrocknete Substanz bezogen. — Das *Na-Salz* kristallisiert aus 40—50 °/₀ A. bei starkem Abkühlen in feinen Nadeln. — *Sapogeninesterkaliumsalz.* 2 g kristallisiertes Sapogenin wurden mit 25 g Methylalkohol angerieben, mit 10 g CH_3J versetzt und auf dem Wasserbade unter Rückflufs 1½ Stdn. erwärmt; nach einer halben Stunde beginnt eine weifse,

pulverförmige Ausscheidung, die w. abfiltriert u. aus 50% A. umkristallisiert wurde. Das so erhaltene Sapogeninesterkaliumsalz (1,4 g) ist schneeweiſs, kristallisiert in mkr. feinen Stäbchen. Swl. in absol. A., fast unl. in W., ll. in verd. A.; mit wenig W. angerieben, quillt es zu einer schleimigen M. und gibt auf rotem Lakmus keine alkal. Rk. — Zers. ca. 245° unter schwacher Gasentw.; bei ca. 225° Sintern. — Enthält 3,69% K, Gewichtsabnahme beim Trocknen bei 107° 6,19%.

Sapogenin aus Quillajasäure. 12 g Quillajasäure werden mit 200 g 4% H_2SO_4 $2^1/_2$ Stunden im gesättigten Kochsalzbad erhitzt. Der zimtrote Nd. abfiltriert und getrocknet betrug 30% der angewandten Quillajasäure. Mit Essigäther lieſs sich, wie beim Agrostemma-Sapogenin, ein zweiter Spaltungskörper isolieren. Aus 3,6 g Rohsapogenin wurden aus der Essigätherlsg. 1,25 g kristallisiertes Sapogenin erhalten. Aus absol. A. umkristallisiert weiſse, mkr., feine Nadeln. Es ist eine gesättigte S., wird im Kapillarröhrchen erhitzt bei ca. 180° gelb, bei ca. 202° Aufblähen ohne Gasentw. Zus.: C 64,83%, H 8,66%, O 26,51% entsprechend der Formel $C_{33}H_{52}O_{10}$. Mol.-Gew. (nach der Siedemethode) 561. *Sapogenin aus Quillajasapotoxin.* Darst. wie bei der Spaltung der Quillajasäure. Das rohe Sapogenin betrug 22,6% des angewandten Sapotoxins. Das kristallisierte Sapogenin wie oben erhalten, aus rein weiſsen, feinen Nadeln bestehend, verhält sich beim Erhitzen wie das obige Sapogenin. Zus.: C 64,98%, H 8,6%, O 26,42% entsprechend $C_{33}H_{52}O_{10}$. Mol.-Gew. (nach der Siedemethode) 591. — Beide Sapogenine sind also identisch und dem Agrostemma-Sapogenin nahe verwandt.

Pharmakologischer Teil (mit **A. Vierling**). *Agrostemma-Sapotoxin* bewirkt noch in sehr groſser Verdünnung (1 : 50000) in kurzer Zeit Hämolyse. Mit Cholesterin behandeltes Agrostemma-Sapotoxin zeigt selbst in einer Menge von 0,01 g keine Hämolyse (cf. Original). — 12—25 mg in den Rückenlymphsack von *Fröschen* gebracht, lähmt die Tiere innerhalb $1^1/_2$—3 Stunden. Es schädigt in ganz geringen Mengen das Muskel- und Nervengewebe, und zwar verliert der Muskel seine Erregbarkeit selbst in schwächeren Lsgg. rascher als der Nerv. Ferner ruft es in minimalen Mengen in kurzer Zeit lokale Anästhesie hervor. Intravenöse Injektion bei Hunden, Kaninchen, Schweinen ruft in Dosen von 12—15 mg pro kg den Tod infolge zentraler Lähmung, zunächst infolge Respirationslähmung herbei. Subkutane Injektion war in einer Menge von 25 mg pro kg in 2—3 Tagen sicher tötend, aus derselben Ursache. — *Agrostemma-Sapogenin* hat ebenfalls noch eine beträchtliche hämolytische Wirkung (cf. Original). Nach subkutaner Injektion bei Fröschen erzeugt es bei gleicher Gabengröſse dieselben Vergiftungserscheinungen wie das Agrostemma-Sapotoxin und hebt in noch beträchtlicher Verdünnung die Erregbarkeit der Muskeln und Nerven herab, bezw. auf. Bei Säugetieren waren die Vergiftungserscheinungen die gleichen wie beim Sapotoxin, nur sind zum Zustandekommen der Sapogeninwirkung gröſsere Mengen erforderlich. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 245—84. 19/3. München. Pharmak. Inst. d. kgl. tierärztl. Hochschule.) RONA.

Waldvogel u. Tintemann, *Zur Chemie des Jecorins.* Das aus autolysierten Lebern oder Milzen von Hunden, ferner aus Phosphorleber vom Hund und fettigdegenerierter Menschenleber dargestellte *Jecorin* wurde erstens aus wss. Auszügen dieser Organe gefällt, oder das Organpulver wurde nach dem Auszug mit A. der Extraktion mit W. unterworfen u. das Jecorin mit Aceton gefällt. Zweitens wurde der Alkoholrückstand zunächst mit Ä. und A. behandelt, der Rest in W. gel. und das Jecorin mit Aceton gefällt. Zus. des „Wasserjecorins“: N 8,1—9,8%, P 2,0 bis 3,1%, H 6,4—8,2%, C 34,3—44,2%, des „Alkoholjecorins“: N 8,0—9,4%, P 2,0 bis 3,4%, H 7,1—7,8%, C 40,9—42,2%. Den Grundstock des Jecorins bilden Lecithinreste. In allen Jecorinen konnten Vff. Cholin nachweisen; ferner wird

durch Kochen mit verd. HCl aus dem Jecorin Stearinsäure gewonnen. — Die reduzierende Eigenschaft des Jecorins beruht auf der Ggw. des Traubenzuckers; es läfst sich daraus mit Leichtigkeit ein Hexosazon (F. 204°) gewinnen. Pentosen liefsen sich im Jecorin nicht nachweisen. Jecorin läfst sich nicht vergären, u. man kann es so von Verunreinigungen mit Traubenzucker befreien. Die bis jetzt in Jecorinen verschiedener Herkunft von den Vff. festgestellten Hexosemengen betrugen 17,7, 17,8, 19,4, 19,5, 19,9, 20,97, 21,3, 24,1, 24,2 %. Wiederholte Lsg. und Fällung hat auf die Menge des Traubenzuckers keinen Einflufs. — Wahrscheinlich sind die grofsen Differenzen in den C- u. N-Mengen des Jecorins auf Verunreinigungen mit Traubenzucker zurückzuführen. Es gibt auch Jecorine ohne reduzierende Substanz, doch ist nicht jeder Traubenzucker im Jecorin künstliche Beimengung. Für die fehlenden Hexosen in den nicht reduzierenden Jecorinen ist mehr N-haltige Substanz an den Lecithinrest gelagert. Das Jecorin ist offenbar ein nach der Dauer der Autolyse und der Natur des Organs, in dem es gebildet wird, in Bezug auf N und reduzierende Substanz modifizierbarer Körper. Der hohe N- u. der P-Gehalt des Jecorins lassen vermuten, dafs an die Lecithinreste aufser Traubenzucker noch aus der Zers. des Eiweifses hervorgegangene Substanzen fest gebunden sind. Das Jecorin, ein Sinterprod. des Protoplasmas, ist ein recht gut charakterisiertes chemisches Individuum, aber kein reiner Körper. — Jecorin ist mit Aceton in weifsen Flocken fällbar, ist sehr leicht zersetzlich, färbt sich am Lichte gelb, ist hygroskopisch, l. klar in W., fast unl. in A., Ä. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 129—39. 17/3. [23/1.] Göttingen. Med. Klinik.) Rona.

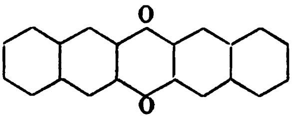
R. Wirther, *Thioindigorot B.* Unter der Bezeichnung *Thioindigorot B* bringt die Firma Kalle & Co. in Biebrich a/Rh. einen Farbstoff von nebenstehender Konstitution in den Handel. In ihm liegt der erste zur Indigogruppe gehörende Farbstoff vor, welcher gewerblich wie Indigo selbst verwertet werden kann. Er ähnelt dem Indigo in seiner Sublimierbarkeit, der Löslichkeit in konz. H_2SO_4, der geringen Löslichkeit in organischen Mitteln. Die Lsg. in Chlf., CS_2, Toluol etc. fluoresziert gelbrot. Durch reduzierende Mittel wird der Farbstoff ähnlich dem Indigo verküpt, die entstehende gelbe Lsg. wird von Wolle, Seide und Baumwolle ausgezogen, und die Fasern färben sich dann an der Luft durch Rückbildung des Farbstoffs rot. Die Küpenführung ist bei Thioindigorot leichter als bei Indigo. Thioindigorot kann auch wie ein Schwefelfarbstoff aus schwefelnatriumhaltigem Bade gefärbt werden, endlich gestattet der Farbstoff seine Verwendung im Baumwolldruck. Das Original enthält für alle diese Anwendungsformen nähere Vorschriften. (Färberzeitung **17**. 85—87. 15/3.) Prager.

$$C_6H_4<{}^{CO}_{S}>C:C<{}^{CO}_{S}>C_6H_4$$

Gaetano Minunni u. **G. Lazzarini**, *Über einige Derivate des Pyrazols.* Wie bereits (S. 139) erwähnt, entsteht der *Äthyläther* der *5-Methyl-1,3-diphenylpyrazol-4-carbonsäure* bei etwa 2-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 10 g Benzalphenylhydrazon, 10 g Acetessigester und einigen Stückchen $ZnCl_2$ im Paraffinbade auf 125—130°. Bei höherer Temperatur z. B. 200—205° verringern sich die Ausbeuten. Aus A. Kristalle, $C_{19}H_{18}O_2N_2$, F. 105° [Knorr u. Blank (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 932) 110°.] Liefert in sd. alkoh. Lsg. mit metallischem Na oder mit 10 % ig. alkoh. KOH die entsprechende freie *Säure*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, ebenfalls bereits von Knorr u. Blank beschrieben. — *Äthylester* der *5-Methyl-1-phenyl-3-(m-nitrophenyl)-pyrazol-4-carbonsäure*, $C_{19}H_{17}O_4N_3$. B. Beim 2-stdg. Erhitzen von 10 g m-Nitrobenzalphenylhydrazon, 10 g Acetessigester u. etwas $ZnCl_2$ auf 130—135°. Aus A. dünne, farblose Nadeln, F. 105,5—106,5°, unl. in W., wl. in Lg., l. in A., Ä., Amylalkohol, sll. in Bzl., Chlf. und Essigester, l. in k. konz. H_2SO_4 und HCl ohne Zers. Wird

beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 zu der entsprechenden *Säure* verseift, aus Bzl. dünne weiße Nadeln der Formel $3 C_{17}H_{13}O_4N_3 + C_6H_6$ u. dann, aus A. umkristallisiert, $C_{17}H_{13}O_4N_3$, F. 207—208° unter Gasentw., unl. in W. u. Lg., swl. in w. Bzl., zl. in w. A., wl. in Ä., ll. in Chlf. Der aus dem isomeren p-Nitrohydrazon durch 3-stdg. Erhitzen erhaltene *Äthylester* der *Methylphenyl-3-p-nitrophenylpyrazol-4-carbonsäure*, $C_{19}H_{17}O_4N_3$, kristallisiert aus A. in kleinen gelben Nadeln, F. 107—108°, unl. in W. und Lg., wl. in k. A. und Ä., ll. in w. A., k. Aceton und Chlf. Die ebenfalls durch Verseifung mit w. konz. H_2SO_4 erhaltene freie S. kristallisiert aus Bzl. in dünnen weißen Nadeln, $3 C_{17}H_{13}O_4N_3 + C_6H_6$, F. 209,5—210° unter Gasentw., die sich aber nicht durch Umkristallisieren aus A. benzolfrei erhalten ließen; unl. in k., swl. in w. W., fast unl. in Lg., wl. in Ä., k. A. und Bzl., ll. in w. A., sll. in Aceton. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 19—24. 7/1. Sassari. Chem.-pharmaceut. und toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Archibald A. Neil, *Über Dinaphtylendioxyd.* Von den kristallinischen Nebenprodd., die bei der Darst. des 2,3-Dioxynaphtalins nach dem von FRIEDLÄNDER u. v. ZAKRZEWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 761; C. **94**. I. 906) angegebenen Verf. erhalten werden, konnte der Vf. zwei isolieren. — Der nach dem Ausziehen des Dioxynaphtalins mit sd. W. verbliebene, getrocknete Rückstand wurde durch wiederholte Extraktion mit kleinen Mengen Bzl. möglichst entfärbt und dann mehrmals aus sd. Toluol umkristallisiert. Die hierbei erhaltenen perlmutterglänzenden, bei 355—356° schm. Kristallblätter erwiesen sich als das *Dinaphtylendioxyd* (siehe nebenstehende Formel); unl. in W., Alkalien u. k., konz. H_2SO_4, wl. in A., Eg., Chlf., Lg., leichter in sd. Bzl., Toluol und Pyridin. Die Pyridinlsg. fluoresziert nicht, die Toluollsg. sehr schwach violett. Es sublimiert bei hoher Temperatur in Täfelchen. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 entstand eine violett fluoreszierende, in W. l. Verb. — Aus den ersten Bzl.-Auszügen wurde die *Verb.* $C_{20}H_{11}O_3$ in Nadeln vom F. 209—212° erhalten, die sich in NaOH lösten. — Die B. von Nebenprodd. wird bei der Darst. des Dioxynaphtalins durch Verwendung einer im Verhältnis 1 : 6 verd. H_2SO_4 möglichst vermieden. — Der von ULLMANN u. STEIN (S. 1012) als Dinaphtylendioxyd beschriebene Körper vom F. 326° ist überhaupt nicht diese Verbindung oder wenigstens nicht in reinem Zustande gewesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1059—60. 24/3. [12/3.] Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.



A. Lipp u. **E. Zirngibl**, *Über die Einwirkung des Formaldehyds auf α-Pikolin.* Aus älteren Verss. von KOENIGS u. HAPPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1343; **36**. 2904; C. **1902**. I. 1109; **1903**. II. 889), sowie LIPP u. RICHARD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 737; C. **1904**. I. 1089) ist bekannt, daß in die Methylgruppe des α-Pikolins ein oder zwei Methylolreste eingeführt werden können; Vff. zeigen nun, daß — allerdings erheblich schwerer — auch das letzte H-Atom der CH_3-Gruppe durch $CH_2 \cdot OH$ substituiert und so das *ω-Trimethylol-α-pikolin*, $C_5H_4N \cdot C(CH_2 \cdot OH)_3$, gewonnen werden kann. — Erhitzt man *α-Pikolin* mit der zur B. des Dimethylolderivats erforderlichen Menge 40%ig. Formaldehydlsg. 27 Stdn. auf 135—140°, so entstehen in annähernd gleichem Betrage *Monomethylol-* und *Dimethylol-α-pikolin*, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, bezw. $C_5H_4N \cdot CH(CH_2 \cdot OH)_2$, neben nur kleinen Quantitäten (etwa 2,5% der in Rk. getretenen Base) des Trimethylolderivats. Zur Gewinnung des letzteren entfernt man den Rest des Pikolins, sowie die Hauptmenge des unverbrauchten Formaldehyds durch Übertreiben mit Wasserdampf, dest. die Monomethylolverb. ab (Kp_{14}. 139—158°) und trennt die in dem kristallin. erstarrenden

Rückstand verbliebenen Dimethylol- u. Trimethylolderivate durch Umwandlung in die $HgCl_2$-Doppelsalze, von welchen das Salz der Trimethylolbase in W. schwerer l. ist. — In weit besserer Ausbeute (22, bezw. 30—33% der Theorie) läfst sich das Trimethylolderivat erhalten, wenn man nicht das α-Pikolin selbst, sondern dessen Monomethylol- oder Dimethylolprod. etwa einen Tag mit Formaldehyd auf 135 bis 140° erhitzt; in ersterem Fall entsteht hierbei als Nebenprod. das weiter unten beschriebene Anhydrid des Dimethylolderivats. Das freie Trimethylol-α-pikolin wird dargestellt durch Zerlegen des $HgCl_2$-Doppelsalzes mit H_2S, Eindampfen des Filtrats mit HgS, Zers. des hierbei als Sirup hinterbleibenden, in W. u. A. ll. Chlorhydrats mit Pottasche u. Aufnehmen der freigemachten Base in Chlf. Beim Einengen der Lsg. kristallisieren dann sternförmig verwachsene Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus absol. Ä. bei 68° schm. und sich bei 170° zers. Die luftbeständige Base ist in W. sll.; die Lsg. bläut Lackmus, bräunt aber Curcuma nicht. In absol. A. ist das Trimethylolpikolin ebenfalls sll., in absol. Ä. und Chlf. dagegen schwerer l.; mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_9H_{13}O_3N \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$. Meist zu Warzen verwachsene Prismen aus W.; F. 138°; zll. in h. W.; in k. absol. A. leichter l. als in k. W. — Pt-Salz, $(C_9H_{13}O_3N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Quadratische Täfelchen oder zu Warzen verwachsene Prismen aus W.; zers. sich bei 167 bis 168°; unl. in absol. A., ll. in w. W. — Au-Salz, $C_9H_{13}O_3N \cdot HAuCl_4$. Zu Warzen vereinigte, zugespitzte Prismen; F. 140°; ll. in absol. A. und in h. W. — Pikrat, $C_9H_{13}O_3N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, meist büschelförmige Prismen aus A., kurze, glasglänzende Prismen aus Essigester; F. 111,5—112,5°; in w. W. und A. ll., in Ä. fast unl.

Als tertiäre Base verbindet sich Trimethylol-α-pikolin mit Jodmethyl, wenn auch viel schwerer als das Dimethylolderivat; selbst nach mehrstdg. Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 100° war noch unverändertes Amin nachweisbar; dagegen hatte sich in gröfserer Menge *Dimethyläther* gebildet. Das Prod., welches im wesentlichen aus *ω-Trimethylol-α-pikolinjodmethylat* u. *-jodhydrat* bestand, blieb sirupös; es wurde mittels AgCl in die Chloride übergeführt u. dann mit Pottasche behandelt. Hierbei liefs sich das Salz der tertiären Base spalten, worauf diese selbst mit Chlf. extrahiert wurde. Aus dem beim Eindampfen hinterbleibenden Gemenge von Trimethylolchlormethylat und KCl konnte ersteres mittels A. ausgelaugt werden; es bildet einen in W. u. A. ll. Sirup. — Das mittels Ag_2O erhaltene quartäre Ammoniumhydroxyd bleibt ebenfalls sirupös; die wss. Lsg. reagiert stark alkal., zieht CO_2 an und zers. sich bei längerem Erwärmen unter Entw. von Formaldehyd. — Hg-Salz, $C_{10}H_{16}O_3NCl \cdot 6HgCl_2$. Durchsichtige, kurze Prismen aus W.; F. 152—153°; in h. W. und A. zl. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{16}O_3N)_2PtCl_6$. Warzig bis fächerförmig verwachsene Nädelchen; zers. sich bei 151° unter Aufschäumen; fast unl. in h. A., wl. in k. W. — Au-Salz, $C_{10}H_{16}O_3N \cdot AuCl_4$. Warzige oder kugelförmige Kristallaggregate; F. 138—140°; ll. in h. W., zl. in k. A. — Die Alkoholnatur des Trimethyl-α-pikolins liefs sich durch Darst. eines Benzoats und Acetats sicherstellen. — *Tribenzoylderivat*, $C_5H_4N \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot COC_6H_5)_3$, nach SCHOTTEN-BAUMANN erhalten; durchsichtige, sternförmig verwachsene Nadeln aus Ä.; schm., aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 94°; zwl. in w. Ä., ll. in h. Methylalkohol, Essigester; unl. in W.; läfst sich durch 1½-stdg. Kochen mit HCl der D. 1,1 verseifen. — Pt-Salz, $(C_{30}H_{25}O_6N)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadelbüschel; wird bei 110° wasserfrei, beginnt bei 182° sich zu zers. und schäumt bei 187—188° auf; unl. in absol. A.; wird von h. W. zers. — *Triacetylderivat*, $C_5H_4N \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot COCH_3)_3$, durch 2-stdg. Erwärmen des Chlorhydrats der Base mit Acetylchlorid dargestellt; ziemlich dickfl., eigentümlich riechendes Öl; in sehr viel W. mit neutraler Rk. l.; zll. in Essigester, sll. in absol. A. u. Ä. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{19}O_6N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Nädelchen aus A.; F. 157°; aus W. kristallisiert, schm. es erst bei 159°; swl. in k. A.;

bei längerer Einw. von h. W. spaltet sich Essigsäure ab. — Der Nachweis, dafs auch die dritte Methylolgruppe in die α-Methylgruppe u. nicht etwa in den Pyridinkern des Pikolins eingetreten ist, liefs sich durch Oxydation mit $KMnO_4$ erbringen, die *Pikolinsäure*, α-$C_5H_4N\cdot COOH$, ergab.

Durch Austritt von 1 Mol. H_2O aus dem Dimethylolpikolin können die Anhydride I.—III. entstehen; von diesen bildet sich das Methenmethylol-α-pikolin (II.) beim Dest. der Base im Vakuum; das Isomere der Formel I. liegt in der weiter

I. $C_5H_4N\cdot CH<{CH_2 \atop CH_2}>O$ II. $C_5H_4N\cdot C<{CH_2\cdot OH \atop CH_2}$ III. $C_5H_4\cdot N\cdot CH<{CH\cdot OH \atop |\,CH_2}$

oben als Nebenprod. bei der Darst. des Trimethylol-α-pikolins beobachteten, mit Wasserdampf flüchtigen Base vor. Das von den Vff. durch Dest. von reinem Dimethylol-α-pikolin mit Dampf hergestellte *2-α-Pyridyl-1,3-propylenoxyd* ist ein ziemlich flüchtiges, hygroskopisches Öl von scharfem, an Tabakssaft erinnerndem Geruch; Kp_{11}. 130—134°; swl. in W.; ll. in A., zll. in Chlf., mäfsig l. in absol. Ä.; die wss. Lsg. färbt Lackmus schwach blau, bräunt aber Curcuma nicht; $KMnO_4$ wird in schwefelsaurer Lsg. sofort entfärbt. — Chlorhydrat. Strahlig-kristallinische, sehr hygroskopische M. — Hg-Salz, $C_8H_9ON\cdot HCl\cdot 6HgCl_2$. Zu Büscheln vereinigte Prismen aus W.; F. 171—172° unter Gasentw.; swl. in h. W. und A. — Pt-Salz, $(C_8H_9ON)_2\cdot H_2PtCl_6$. Orangerote Prismen aus W.; beginnt bei 168° sich zu zers., schäumt bei 181—182° auf; ll. in h. W., unl. in A. — Au-Salz, $C_8H_9ON\cdot HAuCl_4$. Goldgelbe, rhombische Blättchen aus W.; F. 112,5—113,5°; zll. in h. in h. W., ll. in h. A. — Pikrat, $C_8H_9ON\cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, zu Büscheln verwachsene, dünne Prismen aus A.; F. 109°; zl. in h. W. u. A. — Beim 2-stdg. Kochen mit HCl der D. 1,1 spaltet sich das Anhydrid in Formaldehyd und *Monomethylol-α-pikolin;* das Au-Salz des letzteren schm. bei 104—105° und nicht, wie LADENBURG angegeben hat, bei 204°. — Die Möglichkeit, dafs dem Anhydrid die Formel III. (u. nicht I.) zukommt, wird dadurch ausgeschlossen, dafs es nicht gelang, eine OH-Gruppe nachzuweisen, die Base vielmehr beim Vers., sie zu benzoylieren, unverändert blieb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1045—54. 24/3. [3/3.] München. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) STELZNER.

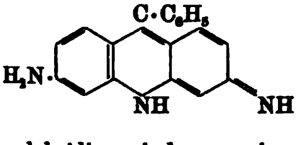
H. Hübner, *Über β-Phenylcinchoninsäure.* Durch Kondensation von *Isatinsäure* mit Ketonen hat PFITZINGER (J. f. pr. Chem. [2] **56**. 283; C. **98**. I. 102) in α- u. β-Stellung substituierte Cinchoninsäurederivate erhalten; zugleich mufste er aber feststellen, dafs die Rk. versagt, sobald man versucht, sie auf Aldehyde zu übertragen, da diese von dem als Kondensationsmittel verwendeten konz. Alkali verharzt werden. Später (J. f. pr. Chem. [2] **66**. 263; C. **1902**. II. 1127) gelang es ihm dann, durch Verwendung von Acetoxim an Stelle von freiem Aldehyd aus Isatin mit guter Ausbeute Cinchoninsäure darzustellen. — Die Synthese ist inzwischen von ORNSTEIN (Dissert., Berlin 1904) auf Propionaldoxim u. von MÜLERT (Dissert., Berlin 1906) auf *n*-Butyraldoxim übertragen worden. — Vf. hat sie nunmehr auch auf das *Phenylacetaldoxim* ausgedehnt und hierbei mit einer Ausbeute von ca. 65% nach folgender Gleichung *β-Phenylcinchoninsäure* gewonnen:

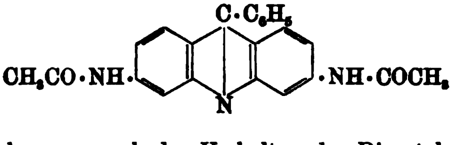
$$2C_6H_4<{\overset{COOH}{\overset{|}{CO}} \atop NH_2} + {CH_2\cdot C_6H_5 \atop \overset{|}{CH}:N\cdot OH} = C_6H_4<{\overset{COOH}{\overset{|}{C}}{=}C\cdot C_6H_5 \atop N{=}\overset{|}{CH}} + C_6H_4<{\overset{N\cdot OH}{\overset{\|}{C}} \atop NH}>CO + 3H_2O.$$

Er erwärmte 2 Mol.-Gew. *Isatin* mit 1 Mol.-Gew. des Oxims mit überschüssiger konz. KOH 12 Stunden auf dem Wasserbade und zers. das ausgeschiedene K-Salz vorsichtig mit verd. HCl; durch Kristallisation aus Eg. erhielt er die S. dann in

mikrokristallin. Würfeln oder kurzen Prismen vom F. 273°; zwl. in Eg. und Aceton, sonst fast unl. — Na-Salz. In W. ll. Kristalle. — Ag-Salz, $C_{16}H_{10}O_2NAg$. Weißes, fast unl. Pulver. — Sulfat. Durchsichtige Nadeln. — Dichromat, $(C_{16}H_{11}O_2N)_2CrO_3$. Dunkelgelbe, mkr. Kriställchen aus verd. H_2SO_4. — Beim Behandeln der S. mit Thionylchlorid bildet sich ein schwer kristallisierendes Produkt, in welchem das *Chlorhydrat des β-Phenylcinchoninsäurechlorids* vorzuliegen scheint. Beim Kochen mit Methylalkohol lieferte es den *Methylester* $C_{17}H_{13}O_2N$ der S.; Nadeln aus Methylalkohol + W.; F. 73°. — Beim Einleiten von NH_3 in die Chlf.-Lsg. bildete sich das *Amid* $C_{16}H_{12}ON_2$, mikrokristallin. Pulver aus verd. Essigsäure; F. 274°. — Mit Anilin ließ sich analog das *Anilid* $C_{22}H_{16}ON_2$, gewinnen; Nadeln aus verd. A.; F. 222°. — 50%$_0$ig. Hydrazinhydrat ergab bei vorsichtigem Zutropfen zu der Chloridlsg. das *Hydrazid*, das durch Extrahieren mit W. von beigemengtem Hydrazinchlorhydrat befreit werden konnte. Nadeln der Zus. $C_{16}H_{13}ON + H_2O$ aus verd. A. (u. Mk. längliche, sechsseitige Plättchen mit parallelen Endflächen), die bei 154° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 982—85. 24/3. [26/2.] Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Albert Ernest Dunstan und **Robert O'. F. Oakley**, *Notiz über einige Derivate des 9-Phenylakridins. (I. Mitteilung.)* Nach dem Verf. von BERNTHSEN wurden behufs Gewinnung von *9-Phenylakridin* 50 g Benzoesäure, 75 g Diphenylamin und 150 g $ZnCl_2$ 2 Tage auf 250° erhitzt; die dunkelgrün fluoreszierende Schmelze wurde in A. aufgenommen, die Lsg. in starkes Ammoniak hineinfiltriert und der so erhaltene braune, körnige Nd. durch Extrahieren mit PAe. vom Rest des Diphenylamins befreit. Beim Umkristallisieren aus A. + Bzl. wurde dann das 9-Diphenylakridin in großen, Kristallbenzol enthaltenden Tafeln gewonnen, die bei 181° (korr.) schm. — Chromat, $(C_{19}H_{13}N)_2 \cdot H_2CrO_4$. Gelber Nd. — Durch Eintragen von Nitrit in die Lsg. der Base in konz. H_2SO_4 entstand das ebenfalls schon bekannte *3,6-Dinitro-9-phenylakridin*, welches (ebenso wie die nicht nitrierte Base) in starker HCl l. ist und bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl in A. *3,6-Diamino-9-phenylakridin* liefert. — Dieses dem isomeren Chrysoidin (= 2-Amino-9-p-aminophenylakridin) recht ähnliche Diamin scheidet sich aus A. + Toluol in warzenförmigen Gebilden ab. — Pikrat, $C_{19}H_{15}N_3 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Mikrokristallin., gelber Nd. — Pt-Salz, $C_{19}H_{15}N_3 \cdot H_2PtCl_6$. Brauner, amorpher Nd. — Dichromat, $(C_{19}H_{15}N_3)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Gelber Nd, — Nach 6-std. Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat war das Diamin in die *symm. Diacetylverb.* umgewandelt, die auch durch gleichzeitiges Reduzieren und Acetylieren des Dinitrokörpers mittels Zinkstaub in Eg. und Acetanhydrid erhältlich ist. Bei der Acetylierung des Diamins färbt sich die Fl. zunächst rubinrot u. dann allmählich orangegelb; Vff. vermuten, daß dieser Farbenwechsel auf eine primäre Entstehung der tief gefärbten p-chinoiden Form I. zurückzuführen sein dürfte, die dann in das viel schwächer gefärbte Diacetylderivat II. übergeht. — Die Ausbeuten bei der Reduktion und Acetylierung des Dinitro-

I. 

II. 

phenylakridins sind so gering, daß bisher nur noch das Verhalten der Diacetylverb. gegen Jodmethyl geprüft werden konnte. In methylalkoh. Lsg. bei 120° erhielten Vff. hierbei eine tiefrote Fl., in welcher ein *Jodmethylat* von ganz ähnlichen Eigenschaften wie das analoge Chrysoidinderivat vorhanden zu sein scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 977—80. 24/3. [20/2.] East Ham. Techn. Coll.) STELZNER.

Albert Ernest Dunstan u. **Robert O'. F. Oakley**, *Notiz über einige Halogenderivate der Akridingruppe. (II. Mitteilung: Derivate des 9-Phenylakridins.)* Im Akridinkern sind erfahrungsgemäſs die p-Stellungen zum *meso*-Kohlenstoffatom chemischen Eingriffen am meisten ausgesetzt; die Vff. vermuten deshalb, daſs — ganz analog wie dies bei den Nitrogruppen der Fall ist (vgl. das voranstehende Ref.) — auch substituierende Halogene zunächst die Stellungen 3 und 6 aufsuchen werden. — Bei der Einw. von Brom auf das *9-Phenylakridin* entsteht zunächst ein *Monobromderivat*, $C_{19}H_{12}NBr$; gelbe, gegen W. beständige Nadeln, welche die für Phenylakridinsalze so charakteristische Fluoreszenz nicht mehr erkennen lassen. — Durch Bromieren bei Ggw. von etwas Jod bildet sich dagegen ein *Tribromderivat*, $C_{19}H_{10}NBr_3$; braune Nadeln aus Eg. — Bei der Chlorierung wurden 2 isomere *Dichlorderivate* gewonnen, und zwar beim Einleiten des Halogens in eine Chlf.-Lsg. des 9-Phenylakridins eine in Nadeln kristallisierende Verb. $C_{19}H_{11}NCl_2$ und bei Anwendung von Chlorkalk ein voluminöser Nd. der gleichen Zus., der aus A. umkristallisiert werden konnte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 981—82. 24/3. [20/2.] East Ham. Techn. Coll.) STELZNER.

M. Scholtz, *Über die Halogenalkylate des Sparteïns.* Durch die Arbeiten von MOUREU u. VALEUR (S. 59. 244. 245. 246) veranlaſst, hat Vf. seine in Gemeinschaft mit PAWLICKI (Arch. der Pharm. **242**. 513; C. **1904**. II. 1412) angestellten Verss. wiederholt und gefunden, daſs die früheren Angaben zum Teil irrtümlich sind. Die Resultate der erneuten Unters. sind folgende. Es gelingt auſserordentlich schwer, 2 Halogenalkyle an das Sparteïn anzulagern, weil das Alkaloid leicht zersetzend auf die Jodalkyle wirkt. Die Neigung, HJ abzuspalten, ist so groſs, daſs manche Jodalkyle, z. B. Jodessigsäuremethylester und Amyljodid, beim Erwärmen mit Sparteïn nur Sparteïnjodhydrat bilden. Jodäthyl lagert sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° schnell an, erhitzt man aber mit einem Überschuſs von Jodäthyl auf 150°, so entsteht lediglich Sparteïnjodhydrat. Ebensowenig ist die Anlagerung eines zweiten Halogenalkyls durch Erhitzen von Sparteïnjodmethylat mit Jodäthyl oder von Sparteïnjodäthylat mit Jodmethyl zu erreichen, sondern das Sparteïnmonojodalkylat bleibt bei niederer Temperatur unverändert, während bei höherer Temperatur Zers. unter B. von Sparteïnjodhydrat eintritt.

Wie Jodmethyl lagert sich auch Benzyljodid leicht bei Zimmertemperatur an unter B. von *Sparteïnjodbenzylat*, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_7H_7J$, farblose Blättchen aus W., F. 168°, neben einer geringen Menge von Sparteïnjodhydrat. — Verbb., in denen jedes der beiden N-Atome an 4 organische Radikale und ein Halogenatom gebunden ist, sind die Additionsprodd. von o-Xylylenbromid, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_6H_4(CH_2Br)_2$, und Jodmethyl, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2CH_3J + C_2H_5OH$, von denen das erstere vom Vf., das letztere von MOUREU und VALEUR dargestellt worden ist. $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_8H_8Cl_2 \cdot PtCl_4$, mikrokristallinisches Pulver, F. 218° unter Zers., swl. in k. W., ll. in HCl. $C_{15}H_{26}N_2(CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$, orangefarbene Nadeln aus h. W. — Die Beweisführung von MOUREU und VALEUR, daſs ein durch die Struktur des Sparteïns bedingter Unterschied zwischen den beiden N-Atomen nicht besteht, und daſs die von ihnen aufgefundene Isomerie nur eine sterische sein kann, hält Vf. für ungenügend, da auch die Temperatur von 135° eine Wanderung des HJ von einem N zum anderen nicht ausschlieſse. Bezüglich der von MOUREU und VALEUR unter Vorbehalt aufgestellten Konstitutionsformeln bemerkt Vf., daſs keine der beiden Formeln die Bedingung erfüllt, welche die durch das fünfwertige N-Atom verursachte Stereoisomerie erfordert; keine der beiden Formeln enthält ein a. N-Atom.

Die von HILDEBRANDT, Halle, ausgeführte vergleichende Unters. der physiologischen Wrkg. des Sparteïnjodmethylats und -jodbenzylats einerseits und des Sparteïnjodhydrats andererseits ergab, daſs trotz der an sich günstigen Wrkg. der

Halogenalkylate auf das Herz ihre therapeutische Verwendung wegen der die Atmung schädigenden Wrkg. in hohem Grade bedenklich erscheint. Das Sparteïnjodhydrat ruft sehr bald eine beträchtliche Verlangsamung der Herzschläge hervor. (Arch. der Pharm. **244**. 72—77. 13/3. Greifswald. Pharm. Abt. des Chem. Inst.)

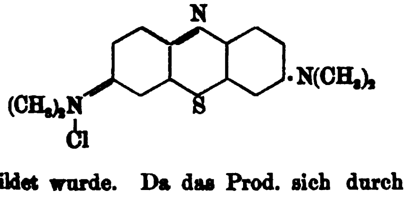
Düsterbehn.

Ernst Schmidt, *Über die mydriatisch wirkenden Alkaloide der Daturaarten.* 1. Datura alba (Apoth.-Ztg. **20**. 669; C. **1905**. II. 969). — 2. Datura arborea (vgl. A. Kircher, Arch. der Pharm. **243**. 309; C. **1905**. II. 557). Neuerdings hat Vf. auch die von J. C. Schmidt, Erfurt, bezogenen, von ausländischen Pflanzen stammenden Samen untersucht und gefunden, dafs dieselben Scopolamin und Hyoscyamin, und zwar in einem Verhältnis von etwa 1 : 4 enthalten. Da die frühere, mit einem stattlichen, im botanischen Garten kultivierten, blühenden Exemplare ausgeführte Unters. ergeben hatte, dafs alle zur Prüfung gelangten Teile der Pflanze als Hauptalkaloid Scopolamin enthielten, wurden 100 g der getrockneten Achse und 60 g der Wurzel einer bereits verblühten und zum gröfsten Teil entblätterten Datura arborea von neuem auf die Art der vorhandenen Pflanzenbasen geprüft. Die Unters. der Achse ergab als Resultat die Ggw. von relativ viel Hyoscyamin und wenig Scopolamin, während die Wurzel nur wenig Hyoscyamin und etwas mehr Atropin enthielt. Diese von den Resultaten der früheren Unters. abweichenden Resultate können nur durch die verschiedene Beschaffenheit, d. h. durch eine wesentliche Differenz in dem Alter und dem Entwicklungsstadium der untersuchten Pflanzen ihre Erklärung finden. Dafs jedoch eine Daturaspezies unter gleichen biologischen Verhältnissen in einem bestimmten Entwicklungsstadium fortgesetzt die gleiche Art der Alkaloide erzeugt, zeigt die Datura Metel. Die im botanischen Garten von Marburg in den Jahren 1902—1905 unter gleichen Bedingungen kultivierten Pflanzen erwiesen sich zur Blütezeit stets als typische Scopolaminpflanzen. (Arch. der Pharm. **244**. 66—71. 13/3. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

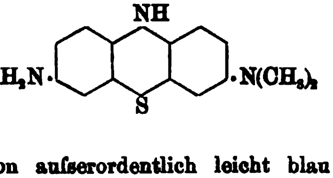
Düsterbehn.

R. Gnehm u. F. Kaufler, *Zur Kenntnis der Thiasine.* Im Anschlufs an ihre früheren Unterss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2617. 3032; C. **1904**. II. 483. 1011) über den Zusammenhang zwischen Thiazinen und Schwefelfarbstoffen haben Vff. jetzt geprüft, in wie weit *Merkaptane*, bezw. *Disulfide der Thiazinreihe* den Charakter von *Schwefelfarbstoffen* besitzen. Als Zwischenprodukte waren hierfür zunächst amidierte Thiazine herzustellen, die dann über die Diazoderivate in die gesuchten Merkaptane umgewandelt werden mufsten (vergl. Gnehm und Schröter, S. 838); ferner war zu ermitteln, ob sich die erforderlichen Aminoleukothiazine auf Grund der Kehrmannschen Arbeiten über die Additionsprodd. chinoider Substanzen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3294; Liebigs Ann. **322**. 1; C. **1900**. II. 1211; **1902**. II. 219) vielleicht durch Addition von Ammoniak oder Aminen an Körper vom Typus des Methylenblaues darstellen liefsen. Als jedoch das *Methylenblau* (I.) mit gesättigtem, alkoh. NH_3 4 Stdn. auf 140—150° erhitzt wurde, verlief die Rk. in dem Sinne, dafs eine $N(CH_3)_2$-Gruppe durch den NH_2-Rest verdrängt u., da das alkoh. NH_3 gleichzeitig reduzierend wirkte, demgemäfs ein *asymm. Dimethylleukothionin* (II.)

I.

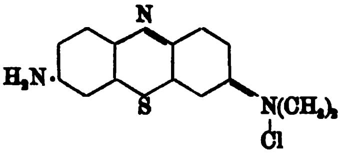


II.



gebildet wurde. Da das Prod. sich durch Oxydation aufserordentlich leicht blau

färbte, so wurde bei seiner Isolierung und Reinigung durch Umkristallisieren stets in einer H_2S- oder H-Atmosphäre gearbeitet. Hierbei erhielten Vff. schliefslich aus Lg. grünliche Nadeln, die bei 150° anfingen, sich zu verfärben, und unscharf bei 160° schm.; sll. in Bzl., Toluol; wl. in k. Lg.; swl. in PAe. — In trocknem Zustande war das Präparat nicht allzu leicht oxydabel; als es jedoch mit sehr verd. HCl mehrfach eingedampft wurde, ging es vollständig in das *asymm. Dimethylthionin* (III.) über. Das Rohprod. hinterliefs beim wiederholten Extrahieren mit HCl-haltigem A. schwarze, amorphe MM.; doch gelang es schliefslich, zu 60% der Theorie den Farbstoff als dunkelblaue kristallin. Verb. rein zu erhalten; sll. in W.; zll. in h. AA.; fast unl. in Ä.; die verd., alkoh. Lsg. fluoresziert blaurot; im Gegensatz zum Methylenblau wird das Dimethylthionin in wss. Lsg. durch Alkali sofort rot gefärbt. — Der Farbstoff III. ist identisch mit dem inzwischen von FORMANEK (Ztschrft. f. Farbenindustrie **4**. 34; C. **1905**. I. 752) durch gemeinschaftliche Oxydation von p-Aminodimethylanilinthiosulfosäure und Anilinchlorhydrat dargestellten. — Die Einw. des *Benzylamins* auf Methylenblau verläuft recht wenig glatt; bei 4—5-stdg. Erhitzen in alkoh. Lsg. auf 130—140° bildete sich eine braungelbe Fl, die sich an der Luft sofort intensiv blau färbte und bei mehrmaligem Eindampfen mit W. sich vollständig zum Farbstoff oxydierte. Als das Prod. mit A. + einigen Tropfen HCl ausgekocht wurde, blieben grofse Mengen unl. Stoffe zurück, während der alkoh. Extrakt beim starken Einengen ein klebriges, in W. und A. ll., nicht völlig zu reinigendes Chlorhydrat hinterliefs. — Durch Umsetzung mit KJ konnte hieraus das besser charakterisierte Jodhydrat gewonnen werden, das sich als *Benzylaminotetramethylthioninjodid*, $C_{23}H_{25}N_4S \cdot J$, erwies; blauviolette, gequollene Körner aus Amylalkohol, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 105° ein violettes, metallglänzendes Pulver bilden; in W. und A. viel schwerer l. als das Chlorid. — Die Umsetzung des Methylenblaues mit Benzylamin besteht demnach — soweit das von den Vff. isolierte Prod. in Betracht kommt — in einer Addition und darauffolgenden Oxydation; der so gewonnene Farbstoff gleicht in der Farbe der Lsgg., wie im Absorptionsspektrum sehr dem Methylenblau, unterscheidet sich aber von diesem durch sein Verhalten gegen Alkali; während Methylenblau auf Zusatz von Alkali erst nach längerer Zeit seine Nuance ändert, wird das Benzylaminderivat schon von verd. Alkali sofort violett gefärbt und dann in einen rotvioletten Nd. übergeführt.

III. 

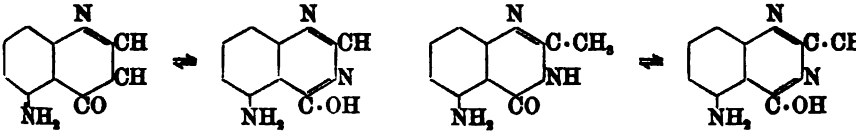
Das asymm. Dimethylthionin (III.) läfst sich in salzsaurer Lsg. diazotieren und liefert dann mit K-Xanthogenat einen grünen Nd., der sich auf dem Wasserbade in ein violettschwarzes Harz verwandelt. Letzteres ist wahrscheinlich der *Thionkohlensäureester des Dimethylaminothiazinmerkaptans*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 <^{NH}_{S} > C_6H_3 \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5$, denn bei 4-stdg. Erwärmen mit 80%ig. H_2SO_4 trat Entw. von Kohlenoxysulfid ein, und es schied sich ein blauschwarzes Pulver ab; die Reinigung desselben ist zwar noch nicht gelungen, doch zeigt es die typischen Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe. Es l. sich in Schwefelnatrium gröfstenteils unter B. einer Leukoverb., und auf Baumwolle, die mit einer solchen Lsg. getränkt ist, entwickelt sich beim Verhängen ein ziemlich intensives, etwas stumpfes Blau, das vollkommen waschecht ist. — Die Vff. haben demnach — wenn auch vorläufig nur qualitativ — festgestellt, dafs durch Einführung von Merkaptan-, bezw. Sulfidgruppen in aminierte Thiazine Körper vom Charakter der blauen Schwefelfarbstoffe entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1016—20. 24/3. [5/3.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Eidgenöss. Polytechn.) STELZNER.

R. Gnehm und **E. Walder**, *Über Methylengrün.* Zu weiteren Verss. über die Umwandlung aminierter Thiazine in Schwefelfarbstoffe (vergl. das voranstehende Ref.) war es erwünscht, über die *nitrierten Thiazine* eingehender unterrichtet zu sein. — Vff. haben deshalb die Angaben des DRP. 38979 über das bei der Einw. von salpetriger S. auf *Methylenblau* entstehende *Methylengrün* nachgeprüft; sie fanden hierbei die in dem zitierten Patent vertretene Auffassung, dafs dieser blaugrüne Farbstoff ein *Nitromethylenblau* sei, bestätigt. — Das Methylengrün bildet sich beim Zufügen von Na- und Amylnitrit, sowie beim Einleiten von N_2O_3 oder NO_2 in schwefel- oder salpetersaure Methylenblaulsgg.; am besten stellt man es jedoch wie folgt dar: Man l. 5 g Methylenblau in 250 ccm W., gibt 50 ccm einer 16,7%ig. $NaNO_2$-Lsg. hinzu und läfst bei einer Temperatur von 0 bis +10° 50 ccm einer HNO_3 von 36° Bé. einlaufen; nach 2-tägigem Stehen hat sich dann das Nitrat $C_{16}H_{17}O_2N_4S \cdot NO_3$ gut kristallisiert abgeschieden. — Das hieraus mittels KBr erhältliche Bromhydrat $C_{16}H_{17}O_2N_4S \cdot Br$ kristallisiert aus verd. HBr mit $2H_2O$. — Zur definitiven Entscheidung, ob in dem Methylengrün eine Nitro- oder aber eine Nitrosoverb. vorliegt, haben Vff. die H-Menge ermittelt, die bei der Reduktion mit Zinn aufgenommen wird; die Resultate zeigten mit Sicherheit, dafs es sich um ein Nitromethylenblau handelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1020—22. 24/3. [5/3.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Eidgenöss. Polytechn.) Stelzner.

Marston Taylor Bogert u. **Victor John Chambers**, *Über 5-Amino-4-ketodihydrochinazolin und 5-Amino-2-methyl-4-ketodihydrochinazolin.* Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbb. mit Sn und HCl haben Vff. *5-Amino-4-ketodihydrochinazolin* und *5-Amino-2-methyl-4-ketodihydrochinazolin* dargestellt. Die erstere Verb. ist bedeutend leichter zugänglich, als das 2-Methylderivat. Aufserdem werden eine Reihe von Derivaten dieser Verb. beschrieben.

Experimentelles. *5-Amino-4-ketodihydrochinazolin* (*5-Amino-4-oxychinazolin*), $C_8H_7ON_3 \cdot H_2O$ (I.). Nadeln (aus W.), F. 235—236° korr., l. in h. W., Aceton, Essigester, fast unl. in Ä., Chlf., Lg., ll. in kaustischen Alkalien, die alkal. Lsg. wird durch CO_2 ausgefällt. Löslich in konz. HCl. Die wss. u. die salzsaure Lsg. wird am Licht allmählich dunkel. Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl in eine Lsg. des Aminochinazolins in w. Essigester. Es ist in wenig w. W. unzers. l., wird aber beim Erwärmen mit viel W. dissociiert. $(C_8H_7ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$, gelbe Nadeln. — Wird eine Lsg. des Aminochinazolins in w. W. mit Bromwasser behandelt, bis kein Nd. mehr entsteht, so wird *Dibrom-5-amino-4-ketodihydrochinazolin*, $C_8H_7ON_3Br_2$, gebildet. Weifses, amorphes Pulver, das, aufser in Eg. und Nitrobzl., in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. ist. Es konnte nicht in kristallisierter Form erhalten werden. Am Licht wird es allmählich dunkel. Die

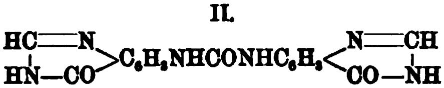
I. III.



Stellung der Br-Atome wurde nicht bestimmt, wahrscheinlich nehmen sie 6,8-Stellung ein. Bei kurzem Erhitzen des Aminochinazolins mit Essigsäureanhydrid entsteht *5-Acetamino-4-ketodihydrochinazolin* (*5-Acetamino-4-oxychinazolin*), $C_{10}H_9O_2N_3$. Feine, farblose Nadeln (aus verd., etwas Essigsäure enthaltendem A.), F. 285—286° korr. unter Dunkelfärbung, l. in A., Aceton, swl. in Ä., Chlf., Bzl. — *5-Benzoylamino-4-ketodihydrochinazolin* (*5-Benzoylamino-4-oxychinazolin*), $C_{15}H_{11}O_2N_3$, aus dem Aminochinazolin und Benzoylchlorid, verfilzte Nadeln oder Säulen (aus A.), F. 263 bis 264° korr.

5-Phenyluramino-4-ketodihydrochinazolin (*5-Phenyluramino-4-oxychinazolin*), $C_6H_5NHCONH \cdot C_8H_5ON_2$, aus Aminochinazolin u. Phenylisocyanat bei 170°. Feine, weiße Nadeln (aus A.), die bei schnellem Erhitzen bei 250—260° unter Aufbrausen schmelzen, dann wieder fest werden und unterhalb 340° nicht wieder schmelzen. Das Aufbrausen bei 260° wird durch Abspaltung von Carbanilid (Kp. 260°) bedingt. Die dann zurückbleibende Verb. ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. und konnte nicht analysenrein erhalten werden. Es stellt wahrscheinlich den symm. *Dichinazolylharnstoff* (II.) dar, zumal bei der Einw. von Phosgen auf das Aminochinazolin eine sich ebenso verhaltende Verb. entsteht. (Vergl. den analogen Reaktionsverlauf beim Erhitzen von m-Cyancarbanilid, BOGERT u. BEANS, Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 466; C. **1904**. II. 102.)

II.



Außer den beschriebenen gibt das Aminochinazolin noch andere typische Anilinrkk. Bei Einw. von Chlf. und KOH tritt Isonitrilgeruch auf, mit Benzaldehyd entsteht ein unl. Kondensationsprod., wahrscheinlich das Benzylidenderivat. Bei Einw. von salpetriger S. wird sowohl ein Diazoniumkörper, als auch (infolge der im Miazinring enthaltenen NH-Gruppe) ein Nitrosoderivat gebildet. — *5-Nitro-2-methyl-4-ketodihydrochinazolin* (*5-Amino-2-methyl-4-oxychinazolin*), $C_9H_9ON_3$ (III.), schwach rötlichbraune Nadeln (aus A.), F. 295—310° unter Zers., l. in A., Aceton, Essigester, unl. in k. W., Bzl., Ä. Ll. in verd. kaustischen Alkalien und wird durch CO_2 oder verd. SS. aus der alkal. Lsg. wieder ausgefällt. Löslich in konz. HCl. Das wie bei dem homologen Aminochinazolin erhaltene Hydrochlorid wird, wie dieses, durch viel h. W. dissociiert. Pt-Salz, $(C_9H_9ON_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 207—13. Febr. 1906. [Dez. 1905.] Columbia. Univ. HAVEMEYER Lab.) ALEXANDER.

G. Guerrini, *Über die Gleichgewichte zwischen Eiweißkörpern und Elektrolyten. II. Mitteilung. Über die Fällung des Eieralbumins durch Natriumsulfat.* Die Fällung des Eieralbumins durch Na_2SO_4 stellt einen Vorgang dar, der von der Konzentration dieses Salzes abhängt (vgl. GALEOTTI, Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 492; C. **1904**. I. 677). Wie die Unterss. des Vfs. zeigen, besteht auch in diesem Fall wie bei der Fällung durch $(NH_4)_2SO_4$ die feste Phase bloß aus Eieralbumin. — Zur Ermittlung des Verhältnisses zwischen den Konzentrationen des Eieralbumins und des Na_2SO_4 in Lsgg., die sich in Ggw. von einem Eieralbuminnd. befinden, bestimmte Vf. das dreiphasische System: Eieralbuminnd., $Na_2SO_4 + 10H_2O$, Eieralbumin + H_2O + Na_2SO_4. Die in Tabellen und in zwei Kurven (für 18,5 und 17°) niedergelegten Ergebnisse (bezüglich der Methodik cf. Original) zeigen, daß in einem dreiphasigen System aus drei Komponenten eine Reihe von Lsgg. verschiedener Konzentration erhalten werden konnte, und daß die Na_2SO_4-Konzentrationen und die Albuminkonzentrationen mit Kontinuität variieren. Die Tatsache der Veränderlichkeit in den Konzentrationen von Lsgg., die sich in Ggw. von zwei immer gleich festen Phasen (gefälltes Eieralbumin und das Dekahydrat) befindet, steht im Widerspruch mit der Phasenregel, die aber für Kolloide enthaltende Systeme keine strenge Anwendung finden kann. Als Ursache für die Schwankungen in der Zus. der fl. Phase, beim Konstantbleiben der festen Phasen und der übrigen Bedingungen kann angenommen werden, daß die vom Vf. analytisch gefundenen Punkte zu labilen Isothermen gehören, oder daß es sich um ein Pseudogleichgewicht handelt, um ein Gleichgewicht, dessen Zustand von den Anfangsbedingungen abhängt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 287—93. 17/3. [16/2.] Neapel. Inst. f. allgem. Pathol. der Univ.) RONA.

J. A. Mandel und **P. A. Levene**, *Darstellung und Analyse einiger Nukleinsäuren. XII. Mitteilung. Über die Nukleinsäure der Niere.* Die S. wurde nach dem Verf. von LEVENE (Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 370; C. **1905**. II. 1266) dargestellt. Zus. des Kupfersalzes: N 14,89 und 14,02%, P 8,54 und 8,01%, Asche 23,47 und 23,51%. An Purin- und Pyrimidinbasen wurden gefunden auf 100 g Substanz: Adeninpikrat 2,2 g, Guanin 7,32 g, Thymin 3,6 g, Cytosinpikrat 12,24 g. — Mit Orcin-HCl gibt die Nukleïnsäure aus Rinderniere die typische Pentoserk. Bei der Hydrolyse konnte Lävulinsäure nachgewiesen werden; aus 40 g Substanz liefsen sich 2,29 g Ag-Salz der Lävulinsäure gewinnen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 140—42. 17/3. [24/1.] New-York. Chem. Lab. der Univ. u. Bellevue Hosp. Medical College u. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) RONA.

P. A. Levene und **J. A. Mandel**, *Über die Kohlehydratgruppe des Milznukleoproteïds. I. Mitteilung.* 80 g Substanz wurden mit 500 ccm 5%ig. H_2SO_4 6 Stdn. im Wasserbad am Rückflufskühler erhitzt, die Reaktionsprodd. filtriert, das Filtrat mit Phosphorwolframsäure behandelt. Das Filtrat vom Nd. wurde von Phosphorwolframsäure befreit und unter stark vermindertem Druck eingedampft. Der Sirup wurde in absol. A. eingetragen, wobei ein biuret- und bariumhaltiger, purinbasenfreier Nd. entsteht. Er gibt mit Orcin-HCl ausgesprochene Pentosenrk., reduziert FEHLINGsche Lsg. nur nach vorherigem Erhitzen mit HCl. Spaltet beim Erhitzen mit HCl Schwefelsäure ab. Danach war die Annahme, dafs aus dem Nukleoproteïd der Milz eine Glucothionsäure darstellbar ist, nahegelegt. — *Darstellung des Nukloproteïds* durch Extraktion zerkleinerter Rindermilzen mit 0,25% Natriumbicarbonat, oder durch Aufkochen der Organe mit W. und Fällung des Filtrats mit Essigsäure. — *Darstellung der Glucothionsäure.* Die Präparate von dem Nukleoproteïd (mit 1,18, 1,74, 1,85% P) wurden mit 10%ig. NaCl-Lsg. aufgekocht, noch h. mit essigsaurem Na bis auf 8% der Lsg. und mit NaOH bis auf 5% gebracht, wobei die Substanz in Lsg. ging. Nach 24 Stdn. wurde die Lsg. mit Pikrinsäure und Essigsäure behandelt und das Filtrat mit A. gefällt. Der Nd. wurde, in W. nach Zusatz von NaOH gel., mit Essigsäure wieder angesäuert, der unl. Rückstand wieder in NaOH gel., mit Essigsäure angesäuert, filtriert und mit Kupferchlorid behandelt. Hierbei bildete sich nur ein geringer Nd. von Nukleïnsäure. Das Filtrat wurde in bekannter Weise (Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 386; C. **1905**. II. 1273) auf Glucothionsäure verarbeitet. Die zwei ersten Präparate (I. S 3,19%, N 8,45%; II. S 2,94%, N 13,35%) waren biuretfrei, enthielten aber Nukleïnsäuren, das dritte (S 0,51%) enthielt keine Purinkörper, war aber biurethaltig. Alle drei reduzierten FEHLINGsche Lsg. nur nach vorherigem Erhitzen mit Mineralsäuren und gaben die Orcinsalzsäureprobe für Pentosen. Beim Kochen mit HCl spalteten sie H_2SO_4 ab, ohne vorheriges Kochen gab die Lsg. der Substanz keinen Nd. mit $BaCl_2$. Es ist nicht klar, ob die Glucothionsäure dem Molekül des Nukleoproteïds entstammt oder von einer Verunreinigung mit Mucoid herkommt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 151—53. 17/3. [24/1.] New-York. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) RONA.

P. A. Levene und **G. B. Wallace**, *Über die Spaltung der Gelatine.* IV. Mitteilung. Bei der tryptischen Verdauung aus Gelatine gewonnenes inaktives Prolin (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 99; C. **1904**. I. 1015) ist mit dem inaktiven α-Prolin identisch. Die Abweichungen in den FF. der verschiedenen Präparate (Phenylisocyanat F. 152°, Hydantoin F. 110°, Pikrat F. 100°, sintert von 80°) sind wahrscheinlich durch kleine Verunreinigungen verursacht. — Zu *weiteren Untersuchungen über die bei tryptischer Verdauung der Gelatine sich bildenden kristallinischen Substanzen* wurden 1500 g Gelatine in 15 l 0,4% Natriumcarbonatlsg. gel. u. 15 Monate lang unter antiseptischen Kautelen mit 35 g Trypsin (GRÜBLER) der Verdauung

überlassen. Die zum Schlufs neutralisierte Mischung wurde zur Sirupkonsistenz eingedampft, in 5 °/₀ H_2SO_4 aufgenommen, und so lange mit Phorphorwolframsäure behandelt, als sich noch ein ölförmiger Nd. bildete (I.). Die darüberstehende Lsg. wurde dekantiert und weiter bis zur B. eines Nd. mit Phosphorwolframsäure behandelt (II.) u. dieses Verf. noch zweimal wiederholt (III. und IV.). — Das Phosphorwolframat I. wurde in ammoniakal. W. gelöst, mit Barytlsg. behandelt, der Überschufs des Bariums mit CO_2 und H_2SO_4 entfernt, das Filtrat eingedampft u. absol. A. extrahiert. Die aus dem alkoh. Auszug gewonnenen Kristalle (cf. Original) schm. bei 182—185°, Zus.: 53,95 °/₀ u. 54,01 °/₀ C, 6,75 °/₀ u. 6,58 °/₀ H, 18,51 °/₀ N, entsprechend $C_7H_{10}N_2O_2$. Die Substanz bildet kein Salz mit Kupferoxyd, mit Platinchlorid entsteht kein unl. Doppelsalz, mit Jodwismutjodkalium kein Nd. Die Substanz gibt Pyrrolrk. und schmeckt stark bitter. Das Pikrat schm. bei 165—167°, N 18,58 °/₀. — Aus dem Phosphorwolframat IV. wurde Glykokoll isoliert. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 143—48. 17/3. [24/1.] New-York. Rockefeller-Inst. for Medical Research.) Rona.

Physiologische Chemie.

O. Linde, *Zur Kenntnis der Verholzung.* Bringt man trockenes Koniferenholz in 65 °/₀ig. (mit 50 °/₀ W. verd.) H_2SO_4, D. ca. 1,56, so färbt sich dasselbe erst stark gelb, dann grünlich, darauf grasgrün. Werden diese Schnitte in W. gelegt, so werden sie erst blau, dann blaugrau gefärbt und schliefslich entfärbt. Das im Koniferenholz enthaltene Harz und äth. Öl hat mit dieser Rk. nichts zu tun. Die gleichen Farbenerscheinungen treten auf, wenn man an Stelle der H_2SO_4 rauchende HCl anwendet. Wird das Holz vorher mit alkoh. Phenollsg. durchtränkt, so zeigen die Färbungen ein reineres Blau, auch genügen dann verdünntere SS. zur Hervorbringung der Rk. Bringt man die durch 65 °/₀ig. H_2SO_4 gefärbten u. dann in W. wieder entfärbten, zwischen Fliefspapier abgetrockneten Schnitte wieder in die S. hinein, so tritt bei den vorher mit Phenol getränkten Schnitten sogleich Blaufärbung auf, die in Blaugrün u. Grün übergeht, während sich die nicht mit Phenol getränkten Schnitte blaugrün u. dann grün färben. Werden die entfärbten Schnitte völlig getrocknet u. dann erst in die S. zurückgebracht, so färben sie sich sofort grün. Aufser Koniferenholz wird nur das Holz von Lonicera Periclymenum, von Populusarten, Acer platanoides und Robinia Pseudacacia durch 65 °/₀ig. H_2SO_4 gelb, gelbgrün u. grün gefärbt, andere Hölzer nehmen dagegen eine gelbliche oder gelbe, dann schmutzig braungrüne Farbe mit allen möglichen Übergängen an. Zur Entfernung des Xylans mehrmals mit 5 °/₀ig. Natronlauge ausgekochtes Koniferenholz färbt sich mit 65 °/₀ig. H_2SO_4 nur mifsfarbig graubraun oder grau.

Zuvor mit 2 °/₀ig., alkoh. Myrrhenöllsg. getränktes Fichtenholz wird durch rauchende HCl intensiv violett, durch HCl, D. 1,124, blauviolett, durch verd. HCl (1 + 1) langsam violettblau, durch 65 °/₀ig. H_2SO_4 rotviolett, durch verd. H_2SO_4 (1 + 1) violett gefärbt; beim Einlegen in W. werden diese Schnitte zunächst reiner blau, dann entfärbt. Mit Ä. und A. ausgekochtes Fichtenholz verhält sich ebenso, mit Natronlauge ausgekochtes wird dagegen durch Myrrhenöl-HCl, bezw. -H_2SO_4 rot mit einem Stich ins Violette, bezw. Gelbe gefärbt. Die Myrrhenöllsg. ist übrigens nicht haltbar. Aufser Fichtenholz zeigen auch verschiedene andere Hölzer die Myrrhenöl-HCl-Rk., jedoch verschieden schnell und stark.

Um eine Blaufärbung von Holz mittels Kaisers Amylschwefelsäure (Chem.-Ztg. **26**. 335; C. **1902**. I. 1176) zu erhalten, läfst man das Reagens einige Minuten auf die Schnitte einwirken und behandelt diese dann mit offizineller HCl. Mit

Natronlauge ausgekochtes Holz färbt sich in dem Reagens schön violettrot. (Arch. der Pharm. **244**. 57—62. 13/3. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

M. Wintgen und **O. Keller**, *Über die Zusammensetzung von Lecithinen.* Vff. haben aus schwarzen und braunen Sojabohnen und aus Eigelb nach den Angaben von SCHULZE und WINTERSTEIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 101; C. **1904**. I. 190) und BERGELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2584; C. **1900**. II. 891) Lecithin dargestellt, sowie Handelslecithin gereinigt und in diesen Prodd. den P- und N-Gehalt ermittelt. Die Ergebnisse waren folgende: Für Distearyllecithin berechnet sich 1,73% N, 3,84% P und ein Verhältnis von N : P, wie 1 : 2,22.

	% N	% P	N : P
Handelslecithin aus Eigelb	2,25	3,49	1 : 1,55
Dasselbe gereinigt.	2,37	3,78	1 : 1,59
Selbst dargest. Eilecithin, aus d. äth. Auszug	2,50	3,69	1 : 1,48
Dasselbe aus dem alkoh. Auszug	2,51	3,57	1 : 1,42
Aus braunen Sojabohnen, alkoh. Auszug .	1,90	2,96	1 : 1,56
Aus schwarzen Sojabohnen, alkoh. Auszug.	1,84	2,51	1 : 1,27

Im Gegensatz zu dem P-Gehalt ist der N-Gehalt der 4 untersuchten Ei-Lecithine zu hoch, was auf einen Gehalt von eiweißartigen Verbb. hinweisen würde, welche mit dem Lecithin in lockerer Bindung ständen. Bei den Pflanzenlecithinen weicht der P-Gehalt von dem berechneten Werte in noch viel höherem Maße ab, als im Eilecithin; ebenso entspricht das Verhältnis N : P nicht dem für Lecithin berechneten. Wahrscheinlich liegen in diesen Pflanzenlecithinen nur lecithinähnliche Verbb. vor.

Man wird zur Prüfung der Reinheit von Lecithin sich nicht auf die Best. des P- und N-Gehalts beschränken dürfen. Ob die Best. der Jodzahl und freien Fettsäuren Anhaltspunkte für die Beurteilung ergibt, müssen weitere Unterss. entscheiden. Schlüsse aus dem P- u. N-Gehalt der Pflanzenlecithine auf ihre Reinheit zu ziehen, erscheint nicht angängig. Sollten Pflanzenlecithine für medizinische Zwecke Verwendung finden, so wären sie nach dem Vorschlage von W. KOCH als Lecithane zu bezeichnen u. ihr Ausgangsmaterial anzugeben. Für das aus Eigelb dargestellte Präparat sollte der Name Lecithin beibehalten und von Bezeichnungen wie Lecithol und ähnlichen abgesehen werden. (Arch. der Pharm. **244**. 3—11. 13/3. Hygien.-chem. Lab. d. Kaiser Wilhelms-Akad.) DÜSTERBEHN.

G. Goeßmann, *Über die Alkaloide von Anagyris foetida.* (Vgl. PARTHEIL und SPASSKI, Apoth.-Ztg. **10**. 903; C. **96**. I. 375, SCHMIDT, LITTERSCHEID u. KLOSTERMANN, Arch. der Pharm. **238**. 184 u. ff.; C. **1900**. I. 1162.) Da es bisher nicht gelang, das Anagyrin in analysierbarem Zustande darzustellen, hat Vf. die Unters. dieses Alkaloids wieder aufgenommen. Zur Darst. der Rohalkaloide aus den Anagyrissamen wurde nach den Angaben von PARTHEIL u. SPASSKI verfahren. Die gereinigte, konz., schwach essigsaure Lsg. der Rohalkaloide wurde alkal. gemacht, wiederholt mit Chlf. ausgeschüttelt und die Chloroformlsg. im Vakuum verdunstet. Das zurückbleibende, zähe, bräunliche Cytisinanagyringemisch versuchte Vf. zunächst vergeblich durch fraktionierte Dest. im Vakuum zu trennen. Ebenfalls ergebnislos verliefen die Verss. zur Trennung mit Hilfe der $HgCl_2$-Doppelsalze, mittels Einleiten von HCl in die konz. alkoh. Lsg. und durch Überführung in die Oxyde mittels H_2O_2. Die von LITTERSCHEID unter Vorbehalt empfohlene Phenylsenfölmethode lieferte dagegen insofern ein brauchbares Resultat, als sie eine vollständige Abscheidung des *Cytisins* ermöglichte. Das aus der Mutterlauge gewonnene *Rohanagyrin* wurde im Vakuum destilliert; das Destillat vom Kp_{80}. 245° bildete eine

spröde, honiggelbe, leicht zu einem gelblichen Pulver zerreibliche, sehr hygroskopische M., die nicht kristallinisch zu erhalten war, und deren Analyse Werte lieferte, welche mit der Formel $C_{15}H_{22}ON_2$ nicht im Einklang standen, eine andere Formel aber auch nicht berechnen liefsen. Ob etwa in dem Rohanagyrin ein Gemisch verschiedener tertiärer Basen vorliegt, oder ob Verunreinigungen anderer Art vorhanden sind, müssen weitere Unterss. lehren. — Die Zerlegung des Phenylcytisinthioharnstoffs gelingt vollständig durch 5-stünd. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 150°; die Rk. dürfte im Sinne der beiden folgenden Gleichungen verlaufen:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N:C_{11}H_{13}ON + HCl = C_6H_5CNS + HN:C_{11}H_{13}ON\cdot HCl,$$
$$C_6H_5CNS + 2H_2O + HCl = CO_2 + H_2S + C_6H_5NH_2\cdot HCl.$$

(Arch. der Pharm. **244**. 20—24. 13/3.) DÜSTERBEHN.

J. Tarbouriech, *Über die chemischen Bestandteile des Wapaholzes (Eperua falcata Aubl.)*. Bei der Unters. eines Extraktes des Wapaholzes fand TSCHIRCH (Ann. de l'Inst. Col. de Marseille [2] **3**. 188), dafs ersteres aus albuminoiden Substanzen, Buttersäure, W. und einem Enzym bestand, aber kein Oleoresin enthielt. Da dieser Befund mit den Beobachtungen von COURCHET (Ann. de l'Inst. Col. de Marseille [2] **3**. 121) in Widerspruch steht, untersuchte Vf. die von COURCHET bei seiner anatomischen und mikrochemischen Studie benutzte Probe Wapaholz nochmals und konstatierte, dafs das Holz von Eperua falcata wenigstens in einer gewissen Wachstumsperiode im Holzparenchym ein Oleoresin abscheidet, welches seinen physikalischen Eigenschaften nach dem Oleoresin des Kopaivabaumes nahe steht. (Bull. des Sciences Pharmacol. **13**. 86—88. Februar. Montpellier. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

O. May, *Chemisch-pharmakognostische Untersuchung der Früchte von Sapindus Rarak DC.* Aufser Saponin enthalten die Früchte aller Sapindusarten, wie Vf. nachzuweisen vermochte, ein saures Phosphat, wahrscheinlich KH_2PO_4, womit ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der von RADLKOFER betonten Zugehörigkeit von Sap. Rarak DC. zur Gattung Sapindus erbracht ist. Die polyedrisch geformten Zellen des Mesocarps sind als der eigentliche Sitz des Saponins zu betrachten. Einzelne dieser Zellen sind gänzlich mit Calciumoxalat angefüllt; im Zellsaft ist aufser Saponin das erwähnte saure Phosphat gel. — Die Reindarst. des *Saponins* aus den Fruchtschalen war insofern eine besonders schwierige, als das gleichzeitig anwesende saure Phosphat schon bei schwachem Erwärmen des Materials eine partielle Spaltung des Saponins hervorrief. Die gepulverte Droge wurde daher mit MgO gemischt, das Gemisch mit 90%ig. A. in der Wärme ausgezogen, der Auszug zur Entfernung von harzigen Verunreinigungen mit PAe. ausgeschüttelt u. darauf das Saponin durch Ä. gefällt. Eine weitere Schwierigkeit lag in der verminderten Reaktionsfähigkeit des so gewonnenen Rohsaponins, so dafs die Blei- und Barytmethode nicht zur Reinigung benutzt werden konnte. Es gelang endlich, durch längeres Kochen der alkoh. Lsg. mit neutralem Bleihydroxyd und darauffolgende fraktionierte Fällung der Lsg. mit Ä. zu einem tadellos weifsen, nach Möglichkeit analysenreinen Prod. zu gelangen.

Das Saponin aus Sapindus Rarak DC. ist amorph, in W. in allen Verhältnissen, in Holzgeist zu 4,61, in absol. A. zu 1,75, in 96%ig. A. zu 2,86, in Amylalkohol, D. 0,82, zu 0,2, in Aceton, D. 0,798, zu 0,17% l., in Ä., PAe., Essigester, Chlf., Bzl., CS_2 unl. Die von KOBERT ausgeführte physiologische Unters. ergab als Grenze der hämolytischen Wirkung für 1%ig. Hundeblut: eine Verdünnung von 1 : 15000 für völlige, eine solche von 1 : 25000 für teilweise Lsg., für 1%ig. Kaninchenblut: eine Verdünnung von 1 : 12000 für völlige, eine solche von 1 : 20000 für teil-

weise Lsg. Das Saponin wird durch Bleiessig u. $Ba(OH)_2$ wohl gefällt, aber nicht annähernd quantitativ, durch $K_2Cr_2O_7$ beim Erwärmen, ebenso wie durch KH_2PO_4 gespalten. Die Elementaranalyse führte in Verb. mit der Best. des Mol.-Gew. des Acetylderivates zur Formel $C_{24}H_{42}O_{15}$. Das durch 4-stünd. Erhitzen des Saponins mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat auf 120° entstehende *Acetylderivat*, weifses, amorphes, in W. unl., in den meisten organischen Lösungsmitteln l. Pulver, entsprach der Formel $C_{24}H_{32}O_{15}(C_2H_3O)_9$.

Durch Erwärmen mit 5%ig. HCl oder H_2SO_4 spaltete sich das Saponin in Sapogenin, $C_{12}H_{18}O_2$ (Mol.-Gew. 225, ber. 210) u. je 1 Mol. einer Hexose u. Pentose. — Die quantitative Best. des Saponins in der Fruchtschale ergab im Mittel 13,5%. — Die Fruchtschalen enthielten 2,3% Asche mit 22,16% Phosphorsäure, K, Na, Ca, Mg, H_2SO_4, Spuren von Fe, Mn und HCl.

Der von der Schale befreite Embryo enthielt 26,17% eines gelben, nicht trocknenden Öles, D[15]. 0,911, SZ. 5,345, VZ. 170,21, EZ. 164,865, Jodzahl 65,08, REICHERT-MEISSLsche Zahl 0,7, HEHNERsche Zahl 80,05. Die wasserunl. Fettsäuren bestanden aus 80,5% Ölsäure, 15,6% Palmitinsäure u. 3,9% Stearinsäure. (Arch. der Pharm. **244**. 25—35. 13/3. Strafsburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Otto Cohnheim, *Notiz über das Erepsin.* Vf. hatte den Darm von einem Hunde, der 7 Tage ohne Pankreas, aber in vollem Wohlbefinden gelebt hat, auf *Erepsin* verarbeitet. Das Extrakt erwies sich als ebenso wirksam, wie das von Därmen n. Hunde. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 286. 17/3. [14/2.] Heidelberg. Physiol. Inst.) RONA.

Brau und **Denier**, *Über das Choleratoxin und Antitoxin.* Das von Vff. dargestellte Choleratoxin (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 397; C. **1905**. II. 1273) ist l. in W., unl. in A. und ist fällbar mit Ammoniumsulfat. Luft und Licht scheinen darauf schwach zu wirken. Es dialysiert durch eine Kollodiummembran. Es verliert seine Eigenschaften erst beim Erhitzen auf 120°. Intravenöse Injektion bei Meerschweinchen, Kaninchen, Ziegen, Pferden hat eine immunisierende Wrkg., das Serum der injizierten Tiere bekommt antitoxische Fähigkeit. Schwächer ist dies bei der subkutanen Injektion ausgesprochen. — Intravenöse Injektion von Kulturen lebender Choleravibrionen beim Pferde liefert auch ein antitoxisches Serum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 728—29. [19/3.*].) RONA.

S. Weil, *Über Apnoe und Kohlensäuregehalt der Atmungsluft.* Vf. untersuchte, wie sich die Apnoe bei verschiedenem CO_2-Gehalt der Luft bei Kaninchen gestaltet, die mit Chloralhydrat soweit narkotisiert sind, dafs störende Reflexe auf die Atembewegungen ausgeschlossen blieben, diese aber noch regelmäfsig und kräftig von statten gingen. Die Verss. zeigen, dafs CO_2 der Luft beigemengt, die Apnoedauer herabsetzt. Überschreitet der CO_2-Gehalt des Atomgemenges eine gewisse obere Grenze (im Mittel 5,4% CO_2), so tritt trotz starker und langer künstlicher Atmung keine Apnoe mehr ein. — Als Ursache der Apnoe ist nicht O_2-Vermehrung, sondern viel eher CO_2-Verminderung im Blute anzunehmen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 285—93. 19/3. Strafsburg. Lab. f. exp. Pharmakologie.) RONA.

G. Hoppe-Seyler, *Über den Blutverlust bei der Menstruation.* II. Mitteilung. Weitere Beobachtungen über die Menge des Menstrualblutes (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 545; C. **1904**. II. 1421). (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 154—58. 17/3. [27/1].) RONA.

S. Gogitidse, *Ist der Übergang von Nahrungsfett in die Milch durch die Winternitzsche Jodfettfütterung nachweisbar?* Polemische Erwiderung gegen W. CAS-

PARI (Z. f. Biolog. **46**. 277; C. **1904**. II. 1664; vergl. auch Z. f. Biolog. **45**. 353; C. **1904**. I. 682). (Z. f. Biolog. **47**. 475—86. Kiew.) RONA.

Hans Lohrisch, *Über die Bedeutung der Zellulose im Haushalte des Menschen. I. Mitteilung.* Die Verss. des Vfs. zeigen, dafs der n. arbeitende menschliche Verdauungskanal befähigt ist, *Zellulose* je nach ihrem Alter, ihrem Ursprung, ihrer härteren oder zarteren Beschaffenheit mehr oder weniger gut, unter Umständen fast vollständig auszunutzen. So war die Ausnutzung der Zellulose bei Linsen (roh, mit 3,39% Zellulose) 45%, bei Spinat (tischfertig, mit 0,364% Zellulose) 90,5%, bei jungem, zartem Weifskraut (roh, mit 0,787% Zellulose) 99,5—100%, bei jungen Möhren (roh, mit 0,743% Zellulose) 95,4%, bei der Probediät von SCHMIDT-STRASSBURGER (hauptsächlich mit Kartoffelzellulose, pro Tag ca. 0,8916 g Zellulose enthaltend) 44,5%, 49,2%, 63,4%. — Beobachtungen über die Zelluloseverdauung bei pathologischen Fällen (habituelle Obstipation — Zelluloseausnutzung im Mittel 81,4% gegen 57,9% unter n. Verhältnissen —; Gärungsdyspepsie mit 37,8% Ausnutzung; gastrogene Diarrhoe bei Achylia gastrica mit 29,5% Ausnutzung; Fettstuhl bei Ikterus mit 27,8% und Fettstuhl mit Pankreaserkrankung mit 20,9% Ausnutzung) sprechen dafür, dafs die Zellulose, wie die übrigen Nahrungsbestandteile, durch ein noch nicht bekanntes, ungeformtes Ferment gel. u. dann resorbiert wird. Für die Lsg. der Zellulose im menschlichen Darm ausschliefslich durch Gärungs- und Fäulnisvorgänge unter Einw. von Bakterien liegen keine Anhaltspunkte vor. — Eingangs bespricht Vf. ausführlich die verschiedenen Methoden der quantitativen Rohfaser- und Zellulosebest., wie die Literatur über die Ausnutzung der Rohfaser beim Tier. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 200—52. 17/3. [31/3.] Dresden. I. Innere Abt. des Stadtkrankenhauses Friedrichstadt.) RONA.

Otto Cohnheim, *Über Glykolyse. IV. Mitteilung.* Für die Extraktion des glykolytischen Ferments aus den Muskeln (vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 336; C. **1903**. II. 800; Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 401; C. **1904**. II. 998) erwies sich als vorteilhaftes Verf., die in einer Fleischhackmaschine zerkleinerten frischen Muskeln (von Rind und Katze) einfach mit eiskaltem W. zu extrahieren. Auch Zusatz von oxalsaurem Na — meist 1—1,2 g für 3—800 g Muskeln — zu dem eiskalten W. u. Zufügen der zur Fällung allen Oxalats genügenden Menge $CaCl_2$ nach der Extraktion war bei Katzen- und Rindsmuskeln gut anwendbar, nicht hingegen bei Hundemuskeln. — Die Verschiedenheiten der Muskeln in ihrem Gehalt an glykolytischem Ferment beruhen offenbar auf dem verschiedenen physiologischen Verhalten der Muskeln. Die Glykolyse ist minimal bei länger dauerndem Hunger im warmen Raum, oder wenn man die Muskeln durch Morphium oder durch Arbeiten in der Tetrade ermüdet, oder wenn man die Tiere mit Speck, Butter, Öl füttert. Sie ist hingegen hoch, wenn man die Tiere nur einen Tag hungern läfst, oder sie mehrere Tage in die Kälte setzt u. sie vorwiegend mit mit Zucker versetzter Milch füttert. Bei Zusatz von Pankreasextrakt konnte, entsprechend den früheren Beobachtungen, meist eine Zunahme, bei steigendem Zusatz wieder eine Abnahme der Glykolyse beobachtet werden. In einigen Verss. konnte die bisher nicht aufgeklärte Erscheinung des Wechsels zwischen Hemmung u. Förderung der Glykolyse bei steigenden Pankreaszusätzen beobachtet werden. Möglicherweise liegen im Pankreasextrakt zwei Körper, ein die Glykolyse fördernder und ein sie hemmender vor. — Bei der Umwandlung des Zuckers, deren Wesen noch nicht aufgeklärt ist, entsteht CO_2 in geringer Menge, die Rk., abgesehen von der kleinen Säuerung gleich zu Beginn, entsprechend der Totenstarre, ändert sich nicht; auch andere Gase entstehen nicht. Sicher ist, dafs bei der erheblichen Reduktionsverminderung in den Muskelextrakten

es sich um Eigenschaften der Muskeln handelt und nicht etwa um Verunreinigungen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47.** 253—85. 17/3. [14/2.] Heidelberg. Physiol. Inst.)
RONA.

Ernst Heilner, *Über die Wirkung der Zufuhr von Wasser auf die Stickstoff- und Chlorausscheidung im Harn.* Stoffwechselverss. des Vfs. am Hund ergaben, daſs Wasserzufuhr beim hungernden Tier, im Gegensatz zu dem gefütterten, eine Steigerung der N-Ausfuhr bewirkt, die auf eine Mehrzers. von N-haltiger Körpersubstanz, und nicht auf eine Ausschwemmung N-haltiger Endprodd. der Zers. aus den Geweben zurückzuführen ist. Ganz so liegen die Verhältnisse bei den Chloriden des Harns. Eine direkte Beziehung zwischen N und den Chloriden des Harns besteht jedoch beim hungernden Tiere nicht; der Chlorgehalt der zers. Körpersubstanz reicht bei weitem nicht aus, die Menge der Chloride im Harn zu decken. Während der N der durch Wasserzufuhr mehr zers. Körpersubstanz alsbald mit der dadurch bedingten groſsen Harnmenge erscheint, erstreckt sich die durch dieselbe Ursache hervorgebrachte Mehrausscheidung von Chloriden über mehrere Tage, und zwar erscheint die Hauptmenge der Chloride nicht mit der gröſsten Harnflut, sondern ist in der kleineren Harnmenge des Nachtages enthalten. (Z. f. Biolog. **47.** 538—61. München. Physiol. Inst.) RONA.

M. Cloetta u. **H. F. Fischer**, *Über das Verhalten des Digitoxins im Organismus.* Die mit *Digitalen* (Digitoxinum amorph. solub.) an Frosch, Ratte, Taube, Kaninchen, Hund angestellten Verss. zeigten zunächst, daſs bei der einmaligen wie auch bei wiederholter sehr schwerer Digitoxinvergiftung bei keinem der untersuchten Tiere Digitoxin im Herzen nachweisbar waren. Zum genauen *Nachweis des Digitoxins in verschiedenen Organen*, wurden die Organe zermahlen, der Organbrei nach Ansäuerung mit Essigsäure mit 50°/₀ A. zum Kochen erhitzt, die filtrierten, alkoh. Auszüge bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und dieser Rest im Überschuſs zur Ausfällung der Salze und gel. Eiweiſskörper mit A. versetzt. Die Ndd. werden gut mit A. ausgezogen, die Auszüge zur Trockene eingedampft, in 10°/₀ A. gel., zur Lsg. einige Tropfen NH_3 hinzugefügt und mit Chlf. ausgeschüttelt. Die eingedunsteten Chlf.-Auszüge werden in Eg. gel. und zur Analyse verwendet. Die quantitative Abschätzung geschah folgendermaſsen: 10 mg Digitoxin werden in 30 ccm Eg. gel. Je 3 ccm dieser Lsg. mit einer Spur Eisenchlorid versetzt u. mit konz. H_2SO_4 unterschichtet, geben die charakteristische KELLERsche Rk. und es werden mit dieser die jeweiligen Analysenergebnisse verglichen. Es gelingt so noch Unterschiede bis zu $\pm 0,2$ mg festzustellen. — Verss. zur Beantwortung der Frage, ob die Herzmasse eine besondere Fähigkeit, das Digitoxin zu fixieren, besitzt, ergaben, daſs diese Fähigkeit ihr, wenn auch im geringen Maſse, aber doch deutlich zukommt, u. daſs die Quantität des absorbierten Giftes proportional mit der Menge der verwendeten Gewebesubstanz, sowie mit der Zeit der Einw. zunimmt. Genau dasselbe Verhalten zeigen aber auch andere Organe, speziell die Leber. Verss. mit längerer Versuchsdauer zeigen ebenfalls ein deutliches Anziehungsvermögen des Herzens für Digitoxin, das sich aber nur sehr langsam geltend macht. — Aus der wss. Lösung geht Digitoxin nicht in Öl über, was vielleicht damit in Zusammenhang steht, daſs das Nervensystem keine besondere Aufnahmefähigkeit für das Gift besitzt.

Wegen der Möglichkeit der Zerstörung des Giftes durch den Herzmuskel, untersuchten Vff. das Verhalten des Digitoxins mit Rücksicht auf einen eventuellen Abbau, indem sie zunächst das Digitoxin durch Protoplasma und durch oxydative Einflüsse zu zerstören, ferner die Ausscheidung desselben bei vergifteten Tieren festzustellen suchten. Gegen isoliertes Gewebe, Einw. von H_2O_2, Emulsin, Invertin ist Digitoxin resistent, auch konnte es bei akuten Vergiftungen in den Körpern der

Tiere wieder aufgefunden werden. Ein Teil des Digitoxins gelangt durch den Urin — wenn auch langsam — zur Ausscheidung. Zur *Gewinnung des Digitoxins aus dem Urin* wird der Urin bei schwach alkal. Rk. bis zu Sirup eingedampft, der Rückstand mit absol. A., Chlf., Bzl. aufgenommen, die dunkelbraune Lsg. mit Bleiessig versetzt, filtriert und das von Blei befreite Filtrat bis zu Sirup eingedampft. Weitere Behandlung wie oben. Von 2 mg in 500 ccm Urin zugesetztem Digitoxin konnten ca. 75 % wieder gewonnen werden. — Bei intravenöser Injektion des Digitoxins müssen gröfsere Dosen angewendet werden (cf. Original). — Zur Erklärung der Tatsache, dafs die charakteristischen Erscheinungen der Digitoxinwirkung sich in der Hauptsache nur am Herzen abspielen, mufs der Begriff der höheren Giftempfindlichkeit eingeschaltet werden. — Zum Studium der Zersetzungsprodd. wurde die konz. alkoh. Lsg. mit HCl behandelt. Bei Wasserzusatz scheiden sich harzige Flocken aus, die mit Ä. ausgeschüttelt werden können. Die zur Trockene eingedampften Ätherauszüge sind in W. unl., sll. in A., Chlf., Ä. Die mit W. versetzte alkoh. Lsg. zur Trockene eingedampft, hinterläfst die Substanz in perlmutterartig glänzenden Schuppen. Bei Anwendung der KELLERschen Rk. entsteht ein dem Digitalinum verum sehr ähnlicher roter Ring. Ob die Zersetzungsprodd. die kumulative Wirkung begünstigen können, ist nicht ganz ausgeschlossen, doch für gewöhnliche Fälle nicht sehr wahrscheinlich. Wird die Substanz länger mit HCl erhitzt, so entsteht eine schöner grüner Farbstoff; ll. in Ä., aus der Lsg. durch PAe. fällbar. In Dosen von 5 mg ist er Fröschen ungiftig. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 294—313. 19/3. Zürich. Pharmak. Inst.) RONA.

Emil Abderhalden und **Yutaka Teruuchi**, *Über den Abbau einiger Aminosäuren und Peptide im Organismus des Hundes.* Die Unterss. hatten den Zweck, die biologischen Beweise der Eiweifsnatur der Polypeptide durch direkte Fütterungsverss. mit denselben zu ergänzen. Gereicht wurden neben der konstant zusammengesetzten Nahrung aus Fleisch, Stärke und Fett, die *Aminosäuren* Glykokoll und Alanin, die *Dipeptide* Glycylglycin und Alanylalanin, das *Tripeptid* Diglycylglycin, die *Diketopiperazine* Glycinanhydrid und Alaninanhydrid je in gröfseren Versuchsreihen per os, ferner Glycylglycin u. Alanylalanin auch subkutan. In allen Fällen erschien der in diesen Verbb. in den Organismus des Hundes eingeführte N zum grofsen, wenn nicht zum gröfsten Teil als Harnstoff im Harn wieder. Die Resultate zeigen, dafs die untersuchten Peptide in derselben Weise im tierischen Organismus abgebaut werden, wie die Proteïne einerseits, die einfachen Aminosäuren andererseits. Sie stützen die Ansicht, dafs der Abbau der Proteïne in den Geweben ein ganz ähnlicher ist, wie im Darmkanal, nur mit dem Unterschied, dafs die Gewebsfermente auch Verbb. lösen können, die dem Trypsin nicht zugänglich sind. Ferner weisen diese, wie andere Fütterungsverss. mit racemischen Aminosäuren (A. SCHITTENHELM u. A. KATZENSTEIN, S. 1279; J. WOHLGEMUTH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2064; C. **1905**. II. 266) darauf hin, dafs der Hundeorganismus in seinen Geweben wirksamere proteolytische Fermente besitzt, als z. B. das Kaninchen. — Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 159—72. 17/3. [27/1.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) RONA.

Pharmazeutische Chemie.

W. Bruns, *Die Anwendung von Druck und Wärme für die Extraktion.* In Fortsetzung seiner früheren Arbeit über den gleichen Gegenstand (Pharm. Centr.-H. **46**. 677; C. **1905**. II. 974; vgl. auch C. **1905**. I. 160. 505. 785. 975) teilt Vf. einige technische Fortschritte mit, welche für die Benutzung seines App. Typ. III. von Be-

deutung sind. Das Prinzip bleibt gewahrt, das Zellgewebe der Pflanze möglichst zu erhalten u. die Substanz zum Aufweichen mit der gleichen Menge Fl. zu übergiefsen und zu verrühren. Die leicht zusammengedrückte M. läfst man dann ca. 24 Stdn. in bedeckter Schale stehen, bis eine Probe im Innern keine trockene Faser mehr zeigt, u. prefst unter ganz mäfsiger Erwärmung des Druckwassers mit 20 bis 25 Atmosphären. Zweimaliges Aufweichen und Abpressen erschöpft in den meisten Fällen bis zur Geschmacklosigkeit. Ausführlich bespricht Vf. seine Erfahrungen bei der Extraktion von Rhabarber, Süfsholz, Sennesblättern und Kaffee, ferner bei der Lsg. von rohem Paragummi in Benzin durch Druck von 12 Atmosphären, bei der Extraktion von Äpfelschnitzeln mit W. bei 60°, und von Rübenschnitzeln ohne Zusatz von W. bei 50—60° und 20 Atmosphären, wobei ein blanker Saft mit 30% Zucker gewonnen wurde.

Will man mit dem genannten App. Hochdruck erzeugen, so darf keine Undichtheit vorhanden sein, das W. mufs kalt sein, die Substanz mufs in der Nacht vorher unter dem vorhandenen Druck der Wasserleitung ausgeprefst werden und darf nicht sehr nachgiebig sein. Die kalte Abpressung ist der heifsen im allgemeinen vorzuziehen; dagegen ist eine Erwärmung der Substanz auf 30° vor der Druckanwendung vorteilhaft. (Pharm. Centr.-H. **47**. 125—28. 15/2. 149. 22/2.) LEIMBACH.

W. Gösling, *Über Festoform.* Festoform ist fester, monomolekularer Formaldehyd, welcher durch Mischen von 3 Tln. 40%ig. Formaldehydlsg. mit 1 Teil Kokosnatronseife, oder von 100 Tln. der erwähnten Lsg. mit 2 Tln. stearinsaurem Na, bezw. durch Einleiten von Formaldehydgas in eine Seifenlsg. nach einem unter Patentschutz stehenden Verf. (vgl. DRP. Nr. 163323; C. **1905**. II. 1210) dargestellt wird. Weifse, harte Masse von kräftigem Formaldehydgeruch, l. in W. zu einer schwach opalisierenden, neutralen Fl. Wird von der Chem. Fabrik Dr. HIRSCHBERG in Berlin hergestellt und in verschiedenen Formen in den Handel gebracht. (Apoth.-Ztg. **21**. 192. 10/3.) DÜSTERBEHN.

W. B. Cowie u. William Dickson, *Die Prüfung von Linimentum Camphorae, B.P.* Den Kampfergehalt dieses Liniments haben Vff. bestimmt, indem sie den Gewichtsverlust feststellten, den es beim Erhitzen auf 100 oder 150° erleidet, gegenüber einem unter denselben Bedingungen erhitzten Olivenöl. (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 281. 10/3. [28/2.*] Edinburgh.) LEIMBACH.

E. H. Farr u. R. Wright, *Bemerkungen über offizinelle gepulverte alkoholische Extrakte. — IV. Stramoniumextrakt.* Stramoniumsamen, in 15 Proben untersucht, enthielten 0,16—0,28%, im Mittel 0,22% Alkaloid, 8 Proben Stramoniumblätter 0,12—0,30%, im Mittel 0,22% Alkaloid. Der offizinelle Extrakt aus grob gepulvertem Samen enthielt 3,2—6,3%, im Mittel 4,6% Alkaloid, der aus fein gepulvertem Samen 1,5—2,4%, im Mittel 1,86% Alkaloid. Mit 90%ig. A. wurde ein Samenextrakt mit 3,00% Alkaloid erhalten, während 70%ig. A. einen Extrakt mit 4,27%, 50%ig. A. mit 4,09% lieferte. Der Extrakt aus trockenen Blättern enthielt bei Verwendung von 90%ig. A. im Mittel 2,31% Alkaloid, von 70%ig. A. 1,59%, von 50%ig. A. 1,13% Alkaloid. (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 310 bis 312. 17/3. [13/3.*] London.) LEIMBACH.

W. B. Cowie und William Dickson, *Extractum Euonymi siccum, B.P.*, von dem Vff. 4 Handelsproben untersucht haben, enthält 60,66—73,62% in 45%ig. A. lösliche Teile, 4,30—6,33% Feuchtigkeit, 22,90—30,20% Asche von folgender Zus.: 78,68—91,70% $Ca_3(PO_4)_2$, Spuren $Mg_2P_2O_7$ und $Fe_2(PO_4)_2$, 0,0—1,94% $CaCO_3$, 1,17 bis 13,32% $MgCO_3$, Spuren bis 0,27% $MgCl_2$, 5,66—9,57% KCl, NaCl, 0,02 bis

1,40% SiO_2, 0,0—0,90% CuO. Vff. schliefsen aus den Daten auf die gute Wrkg. genauer Pharmakopöevorschriften, wünschen nur noch eine Ergänzung derselben mit Rücksicht auf die Grenze des Aschegehaltes. (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 281—82. 10/3. [28/2.*] Edinburgh.) LEIMBACH.

Albert Fernau, *Zur Wertbestimmung des Tannalbins*. In der Pharmacopoea Austriaca VIII ist die Prüfung des Tannalbins im wesentlichen nach der Methode von TAMBACH angegeben. Aber bereits TAMBACH hat darauf hingewiesen, dafs die erhaltenen Zahlen nur relative sein können, und dafs geringe Abweichungen in den Versuchsbedingungen erhebliche Differenzen verursachen. Auch Vf. erhielt die von TAMBACH bei der Bewertung von Tannalbin geforderte Menge von mindestens 50% Rückstand nur mit einem abgelagerten Pepsin WITTE, während mit englischen, französischen u. anderen Pepsinsorten nur etwa 25—40% erhalten wurden. Ohne Pepsin, nur mit der vorgeschriebenen Menge HCl resultierten dagegen etwa 70%. Die ganze Methode ist daher problematisch, da sie zu sehr von der Pepsinsorte abhängt. Der zu 8,05% gefundene N-Gehalt des Tannalbins KNOLL entspricht der angegebenen Zus. mit 50% Eiweifs. Der mit Pepsin WITTE erhaltene Rückstand gab 9,6% N. Es findet demnach, wie schon TAMBACH gefunden, bereits im Magensaft eine geringe Abspaltung von Tannin statt. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 132. 10/3.) ROTH-Breslau.

Mineralogische und geologische Chemie.

Victor Moritz Goldschmidt, *Die Pyrolumineszenz des Quarzes*. Vf. konstatierte, dafs die Pyrolumineszenz unabhängig von Farbe, Geruch und umgebendem Medium ist, bei 150° beginnt, bei etwa 250° am stärksten ist, durch Pulvern nicht, wohl aber durch Erhitzen (bei ca. 400°) zerstört wird. Augenscheinlich ist das Leuchten eine durch Erwärmung beschleunigte Phosphoreszenz, denn dieselbe liefs sich, wenn auch nicht durch Sonnenlicht, den elektrischen Funken oder Röntgenstrahlen, so doch durch Bestrahlung mit Radiumverbb. regenerieren, bezw. erzeugen. Hierbei nahm der Quarz keine Färbung an. Unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen wurde Quarz von Fevor schwach bräunlich, fluoreszierte während der Bestrahlung, phosphoreszierte dann kurze Zeit und zeigte schliefslich bei 302° langdauernde Pyrolumineszenz. Vielleicht sind, wie schon KONIGSBERGER vermutete, die Erscheinungen auf anorganische Verunreinigungen (Sulfide von Cu u. anderen Schwermetallen) zurückzuführen. (Christiania Videnskabs-Selskabs Forhandlinger for **1906**. Nr. 5. 1—19. Febr. Kristiania. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

F. Stähli, *Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen*. (Vgl. Apoth.-Ztg. **20**. 887; C. **1905**. II. 1569 und PIESZCZEK, Pharm. Zeitung **50**. 929; C. **1905**. II. 1687.) Vf. berichtet über die Arbeiten von ELSTER u. GEITEL, GIESEL, SIEDENTOPF u. ABEGG, soweit sie die Steinsalzfärbungen betreffen. Nach SIEDENTOPF werden sowohl die natürlichen, wie auch die auf künstliche Weise hervorgerufenen Steinsalzfärbungen durch ultramikroskopische, meist nadel- oder blättchenförmige, metallische Natriumkriställchen verursacht, welche innerhalb des von cbμ ($^1/_{1000}$ cbmm) zu cbμ variierenden ultramikroskopischen Spaltengefüges des Steinsalzes regellos eingelagert sind. (Apoth.-Ztg. **21**. 203—4. 14/3. Bern.) DÜSTERB.

L. Cayeux, *Struktur und Entstehung des Magneteisenerzes von Diélette (Manche)*. Die mikroskopische Unters. zeigt, dafs das Erz in einen oolithischen Kalkstein gewandert ist und die Oolithstruktur fast vollkommen zerstört hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 716—18. [19/3.*].) HAZARD.

A. Hofmann, *Neues über das Přibramer Erzvorkommen.* Vf. wies durch Analysen nach, daſs in allen Teufen der Pb-Gehalt nahezu gleich bleibt, daſs hingegen der Ag- und Sb-Gehalt keinerlei Gesetzmäſsigkeit aufweist. Bisher hat man angenommen, daſs Ag nach der Teufe hin sich anreichere. Der in neuerer Zeit konstatierte *Zinn*gehalt wurde als an den Bleiglanz gebunden nachgewiesen, und zwar tat die Prüfung mit der Phosphorsalzperle dar, daſs er in diesem als Zinnkies vorhanden ist. *Scheelit* wurde in der Paragenese Siderit, Tetraedrit-Scheelit-Calcit u. Leukopyrit-Scheelit-Boulangerit aufgefunden. Zum Schluſs weist Vf. darauf hin, daſs die Erzgänge durch pneumatolytische Prozesse mit dem nahen präcambrische Schiefer durchbrechenden Granit in kausalem Zusammenhang stehen dürfte, und daſs im allgemeinen in den oberen Teufen vorwiegend Bleiglanz und Silbererze, weiter unten zinnführender Bleiglanz mit viel Quarz und noch tiefer vorwaltend Quarz und Kupfererze mit wenig zinnführendem Bleiglanze auftritt. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **54**. 119—22. 10/3.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Über die Faciesänderung gewisser Nephelinsyenite der Losinseln.* Die weitere Unterss. der S. 391 beschriebenen Gesteine zeigt, daſs dieselben dicht beisammen, also in engem genetischen Verbande Typen darstellen, die anderwärts für sich allein groſse Massive bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 681—86. [19/3.*].) HAZARD.

Analytische Chemie.

J. Jais, *Zur Bestimmung des Wassergehaltes in Malzen und Gerste mittels des Ulschschen Trockenschrankes.* Nach den mitgeteilten Unterss. ist der Trockenapp. von ULSCH (Z. f. ges. Brauw. **28**. 453; C. **1905**. II. 650) Laboratorien, die Massenbestst. zu bewältigen haben, sehr zu empfehlen. Eine $1^3/_4$-stdge. Trocknungsdauer genügte, um das W. aus *Malzen* und *Gerste* zu entfernen. Parallelbestst. lieferten vorzüglich stimmende Werte. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 169—71. 16/3. München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.) MACH.

Johannes Prescher, *Technische Hilfsmittel zur Ausführung praktischer Arbeiten im Sinne des Fleischbeschaugesetzes.* Es wird ein besonders zur *Prüfung von Konservierungsmitteln* geeigneter *Apparat* beschrieben, der den strömenden Wasserdampf zu liefern hat, zum Einleiten in die mit geschmolzenem Fett und W. beschickten Kolben von etwa 500 ccm Inhalt zwecks Nachweis von Alkali- und Erdalkalihydroxyden u. -carbonaten, sowie HF und deren Salzen, von schwefliger S., schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen u. zum Nachweis von Formaldehyd. Der aus Kupfer verfertigte Dampfentwickler ermöglicht an drei, bei Verwendung doppeltdurchbohrter Gummistopfen an sechs Stellen zugleich Dampf zu entnehmen. — Ferner wird eine einfache *Heizvorrichtung* beschrieben, durch welche leicht erstarrende Fette im Kolben zwecks Anstellung von Rkk. (Sesamölprüfung) warmflüssig erhalten werden. Für die zur *Probeentnahme* und zum Ausschmelzen der *Fette* bestimmten Zinkbecher wurden leicht abnehmbare Auſsenbecher mit angelöteter Messinghandhabe konstruiert, und endlich wurden, um den Bechern kleine Mengen verflüssigtes Fett ohne Ausgieſsen zu entnehmen, bauschig aufgetriebene, schirmähnliche *Glasstäbe* hergestellt, die beim Abtropfen die für Jod- und Verseifungszahlen nötigen Fettmengen liefern. Sämtliche App. sind von PAUL ALTMANN in Berlin zu beziehen. (Pharm. Centr.-H. **47**. 132. 15/2.) BLOCH.

Roderfeld, *Trinkwasseruntersuchung.* In einem Brunnenwasser, das normal 0,0284 Cl und 0,05 HNO_3 im Liter zeigte, wurde plötzlich frisches Fleisch beim

Kochen lebhaft rot, auch die Tunke nahm eine rote Farbe an. Der Grund dürfte wohl darin zu suchen sein, daſs Oberflächenwasser ins Brunnenwasser gelangte. Die Zus. war dadurch so verschoben, daſs es nun 0,035 Cl, 0,03 HNO_3 und eine deutliche Spur salpetrige S. in 1 Liter zeigte. Auffallend waren nur der geringe Mehrgehalt an Cl u. das Vorhandsein der salpetrigen S. Vf. wirft die Frage auf, ob der Gehalt an HNO_2 (und HNO_3) die eigentümliche Wrkg. des W. verursacht haben kann. (Apoth.-Ztg. **21**. 220. 21/3. Ludwigsdorf.) BLOCH.

W. F. Hillebrand, Chas. B. Dudley, Clifford Richardson u. H. N. Stokes, *Gemeinschaftliche Analyse einer Probe eines tonhaltigen Kalksteins.* 2. Bericht des Komitees zur Herbeiführung einheitlicher technischer Analysenmethoden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 223—39.) ALEXANDER.

M. Philip, *Zur Analyse der technischen Milchsäure.* Da in der Handelsmilchsäure sich stets auch etwas Milchsäureanhydrid findet, genügt nicht eine einfache Titration derselben, weil man sonst das Anhydrid als Milchsäure mitbestimmen würde. Dasselbe geht aber bei seiner Verwendung in sehr verd. Lsg. als Entkalkungsmittel anscheinend in Milchsäure wieder über, wobei aus 1 Mol. Anhydrid 2 Mol. S. entstehen, so daſs man also das Anhydrid nur nach seinem halben Wert bemessen würde. Vf. empfiehlt daher, nach Aufspaltung des Anhydrids den Gesamtsäuregehalt zu bestimmen. Zu diesem Zwecke werden 50 g, bezw. 50 ccm mit destilliertem W. zu 500 ccm aufgefüllt, von dieser Lsg. 50 ccm mit n. NaOH und Phenolphtaleïn bis zur Rotfärbung titriert, kurz aufgekocht u. mit n. H_2SO_4 zurücktitriert. Aus der Gesamtmenge der NaOH — der zum Zurücktitrieren verbrauchten Menge H_2SO_4 findet man durch Multiplikation mit 1,8 die Gesamtmilchsäure, aus der bei der direkten Titrierung bis zur Rotfärbung verbrauchten Menge NaOH den Gehalt an freier Milchsäure. Will man den Gehalt der technischen Milchsäure nach Milchsäurehydrat und -anhydrid gliedern, so hat man bei den obigen Mengenverhältnissen die zur Aufspaltung des Anhydrids verwendete Menge NaOH mit 3,42 zu multiplizieren, um den %-Gehalt an Anhydrid zu finden, während das zur ersten Titration verbrauchte Vol. NaOH — der dem Anhydrid entsprechenden Menge $\times$ 1,8 den wirklichen %-Gehalt an Milchsäurehydrat ergibt. Bei der Unters. von Milchsäure wird man noch auf freie *Schwefelsäure*, *HCl*, *Oxalsäure* und *Eisen* prüfen müssen. (Collegium **1906**. 88—90. 17/3. Stuttgart. Chem. Lab. Dr. HUNDESHAGEN und PHILIP.) ROTH-Breslau.

Otto Krummacher, *Zur quantitativen Bestimmung der in den Eiweiſskörpern enthaltenen Zuckergruppe.* Unters. von WITTE-Pepton. In Übereinstimmung mit PICK konnte Vf. aus WITTE-Pepton eine reduzierende Substanz abspalten, deren Osazon u. Mk. gelbe, rosettenförmig angeordnete Nadeln zeigt, u. vermutlich Dextrosazon ist. Die quantitative Best. des durch Kochen mit HCl (s. unten) abgespaltenen Zuckers geschah zunächst maſsanalytisch nach PAVY (gefunden wurden auf 100 g lufttrockenes ungereinigtes Pepton WITTE 2,34 g, auf trockenes gereinigtes Pepton WITTE 2,3 g reduzierende Substanz, als Dextrose berechnet), dann genauer gewichtsanalytisch nach der von KJELDAHL (Z. f. anal. Ch. **1896**. 344) modifizierten ALLIHNschen Methode. Zunächst bestimmte Vf. nach den Angaben von KJELDAHL das Verhältnis von Cu : Glucosamin bei verschiedenen Glucosaminmengen u. berechnete daraus die den verschiedenen Kupfermengen entsprechenden Glucosaminmengen in mg (cf. Tabelle im Original). Die so erhaltenen Werte stimmen mit den von KJELDAHL unter gleichen Bedingungen für Traubenzucker gefundenen ziemlich überein; die für Lävulose u. Galaktose gültigen sind höchstens um 10% von den für Glucosamin berechneten verschieden. Die Analyse geschieht

wie folgt: 6 g lufttrockene Substanz werden im Wasserbade mit 20 ccm HCl (D. 1,19) und 160 ccm W. 4 Stdn. gekocht, dann mit ca. 50% KOH neutralisiert, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit W. auf 250 ccm gebracht. Nach dem Filtrieren werden 40 ccm des Filtrates mit 60 ccm Phosphorwolframsäure (20 g in 100 ccm) gemischt, vom Nd. abfiltriert, bis das Filtrat 70 ccm beträgt. Das Filtrat wird eben alkal. gemacht, nötigenfalls wieder filtriert u. 65 ccm zur quantitativen Best. nach KJELDAHL verwendet. Bei der Berechnung der Glucosaminmenge ist noch eine Korrektur wegen der von den Ndd. absorbierten Menge der reduzierenden Substanz anzubringen (cf. Original). In dieser Weise wurde in 100 g trockenem WITTE-Pepton 2,53 g reduzierende Substanz (als Glucosamin berechnet) gefunden. In 100 g trockenem ausgewaschenem Fleisch wurden nach demselben Verf. 0,48 g reduzierende Stoffe (als Glucosamin berechnet) gefunden, bezw. 0,4 g mit Berücksichtigung des im Fleisch enthaltenen Glykogens. (Z. f. Biolog. **47**. 612—27. München. Physiolog. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) RONA.

G. Lacombe u. **H. Pellet**, *Analyse der Melasse: Aufbewahrung der Proben und Ursachen für Irrtümer bei den Untersuchungen.* Bei einem Mischmuster, welches den Durchschnitt einer größeren, aus Melassen verschiedenster Herkunft bestehenden Ladung darstellen sollte, haben Vff. beobachtet, daß eine vollkommene Mischung der Probe nicht zu erzielen war, und daß nach 1—2-tägigem Stehen eine Entmischung stattfand, die einen Unterschied von 1—2% Zucker zwischen der obersten und der untersten Schicht verursachte. Vff. weisen ferner darauf hin, daß bei Mustern, die einige Zeit aufbewahrt werden, eine mehr oder weniger große Veränderung dadurch stattfinden kann, daß besonders bei nicht ganz gefüllten Gefäßen durch Kondenswasser eine Lsg. der oberen Schichten erfolgt, in der sich Zerss. abspielen können. Es ist daher zu empfehlen, bei Streitfällen die Analyse möglichst zu beschleunigen und sterilisierte Gefäße für die Aufbewahrung zu verwenden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 880—84. Februar.) MACH.

F. Bordas und **Touplain**, *Methode zur Bestimmung der Fremdstoffe im Kakao und in der Schokolade.* (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1098; C. **1905**. I. 1573.) Die Beobachtung, daß selbst bei Verwendung von Centrifugen mit sehr großer Umdrehungszahl sich die in der Fl. suspendierten Substanzen in den Centrifugenröhren genau in der Reihenfolge ihrer D.D. ablagern, hat die Vff. dazu geführt, mit Hilfe von CCl_4-Bzl.-Gemischen von verschiedenen D.D. die Bestandteile von Kakao und Schokolade u. deren Beimengungen systematisch zu trennen. Man befreit den Kakao, bezw. die Schokolade von Fett u. den wasserlöslichen Bestandteilen, pulverisiert den unl. Rückstand u. centrifugiert ihn mit CCl_4-Bzl.-Gemischen von der D. 1,340—1,600. Arachisölkuchen sinken in einem Gemisch, D. 1,340 unter und schwimmen in einem solchen, D. 1,435, oben auf. Für Kakaokeime gelten die D.D. 1,400 und 1,440, für reinen Kakao die D.D. 1,440 u. 1,500, für Kakaoschalen die D.D. 1,500 u. 1,530, für Kartoffelstärke die D.D. 1,510 und 1,525. Ocker und mineralische Bestandteile endlich sinken in dem Gemisch D. 1,600 unter. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 639—41. [12/3.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Adam, *Über die mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte Milch.* Ungekochte, frische oder alte, H_2O_2-freie, ungekochte, frisch oder vor einiger Zeit mit H_2O_2 versetzte u. endlich gekochte Milch verhalten sich wie folgt gegenüber dem p-Phenylendiamin- und Guajakolreagens von DUPOUY und dem Methylenblaureagens von SCHARDINGER: Frische, ungekochte, nicht mit H_2O_2 behandelte Milch wird in Ggw. von H_2O_2 durch Guajakol granatrot, durch p-Phenylendiamin blau gefärbt u. entfärbt Methylenblau in Ggw. von Aldehyden. Die gleiche Milch gibt, wenn sie alt

geworden ist, die beiden ersteren Rkk. nicht mehr, entfärbt aber noch das Reagens von SCHARDINGER. Eine ungekochte, frisch mit H_2O_2 behandelte Milch gibt die beiden Rkk. bereits mit Guajakol und p-Phenylendiamin allein und beeinflufst die Farbe des SCHARDINGERschen Reagenzes nicht. Eine ungekochte Milch, welche mit H_2O_2 behandelt worden war, dieses aber nicht mehr enthält, gibt auf erneuten Zusatz von H_2O_2 mit Guajakol und p-Phenylendiamin die gleichen Rkk., wie reine Milch, entfärbt aber, solange sie nicht in Fäulnis übergegangen ist, das SCHARDINGERsche Reagens nicht. Gekochte Milch gibt keine der erwähnten Rkk. — Diese Rkk. finden ihre einfache Erklärung in der Annahme, dafs die reduzierende Diastase der Milch allein durch das H_2O_2 vernichtet wird. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 273—77. 16/3.) DÜSTERBEHN.

Kurt Kottmann, *Über die Bestimmung der Blutmenge beim Menschen und Tier unter Anwendung eines neuen Präzisionshämatokriten.* Vf. bestimmte die Blutmenge mittels intravenöser Injektionen von dem Blute isotonischer Kochsalzlsg. nach der Gleichung $x = \frac{V\,(100-d)}{d-b}$, wo x die gesuchte ursprüngliche Blutmenge, b den $^0/_0$-Gehalt an Plasma vor der Transfusion, d den $^0/_0$-Gehalt an Plasma nach der Transfusion, V die injizierte blutisotonische NaCl-Lsg. bedeutet. Genaue Werte für V erhielt Vf. durch eine besondere Graduierung und Handhabung der Transfusionsflasche (injiziert wurde bei erwachsenen Menschen ca. 300 ccm 0,9 $^0/_0$ NaCl-Lsg. in ca. 5'), für b und d mittels eines speziell konstruierten Präzisionshämatokriten unter Verwendung von Hirudin (cf. Original). Die nach Vfs. Methode beim gesunden Menschen ermittelte (zirkulierende) Blutmenge betrug bei drei männlichen Individuen (von 50, 21, 32 Jahren und bezw. 61,6, 64 und 57 kg Gewicht), bezw. 5320, 5556, 4595 g oder 1 : 11,5, 1 : 11,5, 1 : 12,6 des Körpergewichtes. Bei einem weiblichen Individuum (von 23 Jahren und 52,5 kg Gewicht) 4022 g, d. i. 1 : 13 des Körpergewichtes. Bei Pferden waren die Befunde die folgenden: Stute (7-jährig, 464 kg Lebendgewicht), Blutmenge 29 623 g (1 : 13,6 des reinen Gewichtes), Wallach (14-jährig, 480 kg Lebendgewicht, Blutmenge 31 260 g (1 : 9,8 des reinen Gewichtes). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 356—88. 19/3. Bern. Mediz. Klinik.) RONA.

E. Twitchell, *Ein Reagens in der Chemie der Fette.* Vf. hat früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 22; C. **1900**. I. 595) eine Reihe von Sulfosäuren beschrieben, bei denen das Stearinsäureradikal mit verschiedenen aromatischen Radikalen kombiniert ist. Diese Verbb. sind bei 100° beständig und bewirken als katalytische Agenzien die Hydrolyse von Fetten. Wird einem mit überschüssigem W. versetzten Fette weniger als 1 $^0/_0$ Naphtalinstearosulfosäure zugesetzt, so tritt bei 8—10-stünd. Kochen fast vollständige Verseifung ein. Am besten wirken die fett-aromatischen Sulfosäuren. Vf. führt die charakteristische Wirksamkeit dieser Sulfosäuren darauf zurück, dafs ihre wss. Lsgg., wie Seifenlsgg., Fettkörper zu lösen vermögen, u. dafs sie gleichzeitig in hohem Grade elektrolytisch dissociiert sind. Bei einem Vergleich des Hydrolysierungsvermögens der Naphtalinstearosulfosäure mit dem der HCl bei einem l. Glycerid, dem Triacetin, zeigte sich, dafs $^1/_{75}$-n. Lsgg. beider SS. annähernd das gleiche Hydrolysierungsvermögen besitzen. Während aber HCl derselben Konzentration bei einem unl. Glycerid, wie einem gewöhnlichen Fette, praktisch keinen hydrolysierenden Einflufs ausübt, ist das Hydrolysierungsvermögen der Naphtalinstearosulfosäure annähernd dasselbe, wie bei dem l. Ester.

Die Fähigkeit dieser Sulfofettsäuren, sich sowohl in Fettsäuren, als auch in W. zu lösen und diese gegenseitig l. zu machen, läfst sich auch für die Trennung von fl. und festen Fettsäuren verwerten. Vf. beschreibt die Versuchsbedingungen für

die Trennung von Stearin- und Palmitinsäure von Oleïn- u. Linoleïnsäure in Talg und anderen Fetten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 196—200. Febr.) ALEXANDER.

J. Kochs, *Untersuchung von Leinölbodensätzen.* Frisches *Leinöl* gibt beim Lagern, wie auch andere Samenöle, einen hellen, schleimartigen Bodensatz, dessen B. beim schnellen Erhitzen des Leinöls beschleunigt wird (sog. Brechen des Öles). Nach NIEGEMANN (Chem.-Ztg. **28**. 724; C. **1904**. II. 739) handelt es sich hierbei um die Fällung von Eiweifsstoffen, während nach THOMPSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 716; C. **1903**. II. 673) diese dabei überhaupt keine Rolle spielen. In einer frischen Leinölprobe fand Vf. 0,06 % (vom Öl) eines derartigen Nd., zu dessen Abtrennung das Öl dekantiert, der Rückstand mit Ä. verd., der Bodensatz auf einem gehärteten Filter gesammelt u. gewaschen wurde. Der grauweifse, schleimige Nd. bildete nach dem Trocknen ein graues Pulver, unl. in W. und A., das etwas nach *Trimethylamin* roch. Dieser Geruch trat beim Erwärmen mit NaOH noch stärker auf und deutet auf Zers. von eiweifsartigen Stoffen. Unter Mk. liefs sich die Ggw. von Mycelfäden und Sporen, anscheinend von Schimmelpilzen, von Schleimalgen u. von stäbchenförmigen Bakterien nachweisen, ferner ergab sich, dafs das Öl neben Staubteilchen, Faserbestandteilen und Haarfragmenten noch Gewebetrümmer von Leinsamen enthielt. Auch Leinsamenschleim ist in dem Bodensatz anzunehmen, da (bei Abwesenheit wasserlöslicher Zuckerarten) nach Zusatz verd. HCl beim Erhitzen FEHLINGsche Lsg. reduziert wurde. Aus dem gefundenen Cu-Gehalt berechnet sich nach den WEINschen Zuckertabellen 9,75 % Dextrose = 16,3 % Leinsamenschleim. — In einer zweiten Probe von indischem Leinöl fand Vf. nur 0,009 % eines ziemlich festen gelben Nd., der aus 11,3 % Eiweifssubstanz, 9,1 % Asche und etwa 80 % Linoxin, d. h. eingetrocknetem Leinöl bestand. Leinsamentrümmer waren u. Mk. nicht erkennbar. (Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Grofslichterfelde **23**. 289—91. 1905. Abt. 6. [Ölprüfung].) ROTH-Breslau.

Karl Schorlemmer u. **Hans Sichling**, *Zur Analyse von Eigelb.* Vff. suchten festzustellen, ob die von VIGNON u. MEUNIER (Collegium **1904**. 325. 335; C. **1904**. II. 1669) angegebene Methode sich direkt auf technisches (gesalzenes) Eigelb übertragen lasse. Es ergab sich zunächst, dafs die 2 untersuchten Proben, *chinesisches Eigelb* genannt, *Borsäure* enthielten. Die Best. derselben geschah nach dem Verf. von JÖRGENSEN (vgl. VAUBEL u. BARTELT, Chem.-Ztg. **29**. 629; C. **1905**. II. 273), wobei ein Zusatz von 20 ccm Glycerin durchweg genügte. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Mittelwerte an Borsäure, H_3BO_3, in %:

Gef. Borsäure in	Asche	Fett mit Ä.	Rückstand von Fettextraktion mit Ä.	Fett mit Chlf.	Rückstand von Fettextraktion mit Chlf.	Eigelb direkt
Probe I	1,24	0,61	0,32	0,63	0,13	1,75
Probe II	1,24	0,71	0,18	0,59	0,13	1,92

Der höchste Gehalt an Borsäure wurde danach bei der direkten Titration im Eigelb selbst gefunden, da bei der Aschenbest., beim Trocknen des Eigelbs, beim Abdestillieren des Extraktionsmittels leicht Verluste an Borsäure entstehen. Bei der Best. des Unverseifbaren fanden Vff. in der Probe I 2,91, in II 4,35 %; den Gehalt an H_3PO_4 bestimmten sie zu 3,19, bezw. 3,28 % und die Jodzahl zu 66,5, bezw. 68,2. Diese Zahlen weichen ganz erheblich von den von VIGNON u. MEUNIER (l. c.) mit reinem Eieröl erhaltenen Zahlen ab. Das Verf. der letzteren wird sich

kaum direkt auf technisches, gesalzenes Eigelb übertragen lassen. Denn einmal könnten die grofsen Mengen vorhandenen Kochsalzes und andere etwa anwesende Konservierungsmittel störend wirken, jedenfall aber wird das in jedem technischen Eigelb vorhandene Eiweifs bei der Extraktion mit Chlf. Stoffe abgeben, die die für reines Eigelb gefundenen Zahlen beeinträchtigen werden. (Collegium **1906**. 90—92. 17/3. u. 94—97. 24/3. Worms. Chem. Lab. der Lederwerke DOERR u. REINHART.)
ROTH-Breslau.

Dan Radulescu, *Über eine für das Morphin charakteristische Farbenreaktion.* Zum direkten Nachweis des *Morphins* in Pflanzenaufgüssen etc. bediente sich der Vf. folgender Rk. Man gibt zu der klaren, fast farblosen Lsg., die $^{1}/_{800000}$ des Äquivalents oder mehr Morphin enthält, ein Körnchen $NaNO_2$, fügt eine S. hinzu und macht dann vor Beendigung der Gasentw. mit konz. wss. KOH alkalisch; die Lsg. färbt sich je nach der Konzentration blafsrosa bis tiefrubinrot. Die Färbung verschwindet beim Ansäuern, wird aber durch Alkalien wieder hervorgerufen; sie wird von Ä., Chlf., CS_2 oder Bzl. nicht aufgenommen. Nach längerem Stehen oder Kochen verliert die saure Lsg. die Fähigkeit, sich mit Alkalien rot zu färben. Die Rkk. des Farbstoffs zeigen eine Analogie mit denen des Nitrosoxanthranols von LIEBERMANN und LANDSHOFF. Eine deutliche Rk. erhält man auch beim Einleiten von salpetriger S. in die saure oder neutrale Lsg. der Base; alkal. Lsgg. geben nur schwache Färbungen. — Die Rk. ist für die Morphinbasen charakteristisch, andere Substanzen zeigen sie nicht. Durch sie können die Basen noch nachgewiesen werden, wenn Fällungsrkk. versagen. — Die Rk. wird von anderen organischen oder anorganischen Verbb. nicht beeinflufst, ist daher zum Nachweis des Morphins in Gemischen geeignet. (Bulet. Societ. de Sciinte din Bucuresci **14**. 602—5.)
SCHMIDT.

C. Arnold u. **G. Werner**, *Zur schnellen Unterscheidung von Tier- u. Menschenblut.* Die Methode von VAN ITALLIE (S. 691 u. 1032) ist nicht brauchbar, da wohl Menschenblut nach $2^1/_2$-stünd. Erwärmen noch O entwickelt (nach 3-stünd. nicht mehr), aber auch bei Pferdeblut nach $1^1/_4$-stünd. Erwärmen noch ziemlich starke, nach $2^1/_2$-stünd. noch geringe, bei Schweine-, Rinder- u. Hammelblut nach $^3/_4$-stünd. Erwärmen noch starke und nach $1^1/_2$-stünd. Erwärmen mäfsige O-Entw. stattfindet. (Apoth.-Ztg. **21**. 220. 21/3. Hannover. Chem. Inst. d. tierärztl. Hochsch.) BLOCH.

L. Van Itallie, *Zur Unterscheidung von Tier- und Menschenblut.* Vf. hält die Resultate seiner Verss. (S. 691 u. 1032) gegenüber ARNOLD u. WERNER (vgl. vorstehendes Ref.), die seine vorgeschriebenen Verdünnungen u. Temperaturen (63°) nicht eingehalten haben, aufrecht. (Apoth.-Ztg. **21**. 230. 24/3. Utrecht. Pharm.-chem. Inst. d. Reichstierarzneischule.)
BLOCH.

Technische Chemie.

J. A. Cordier, *Auffindung eines praktischen Apparates zur industriellen Gewinnung von auf festen Nährböden kultivierten Mikroorganismen.* Die Mafse des App. sind so gewählt, dafs er genau in einen Autoklaven von 34 cm Öffnung pafst. Der App. besteht aus einer viereckigen Metallkapsel, deren Boden und Deckel je eine Öffnung besitzt, die eine gute Luftzirkulation ermöglichen soll u. durch einen Wattebausch verschlossen wird. Die Kapsel enthält ein den ganzen Innenraum ausfüllendes Metallgestell von gleicher Form, welches eine Anzahl von rechteckigen, dicht nebeneinander liegenden Rahmen trägt. Diese Rahmen sind zur Aufnahme von locker gewebtem Stoff bestimmt, der als Unterlage für das Kulturmedium

dient. (Bull. des Sciences Pharmacol. **13.** 83—86. Februar. Mikrobiolog. Lab. der Marne.) DÜSTERBEHN.

Max Roloff und **Erich Siede**, *Neuerungen der Akkumulatorentechnik im Jahre 1905.* Die meisten Neuerungen beziehen sich auf konstruktive Veränderungen der Platten, die den Ansprüchen der Automobilindustrie entgegenkommen sollen. ROSSET gibt an, eine neue allotrope Modifikation des Bleies entdeckt zu haben, welche leichter ist als die gewöhnliche und eine um 5% höhere elektromotorische Kraft gibt als diese. Da das Verf., nach dem sie dargestellt werden kann, nicht veröffentlicht worden ist, kann man diese unwahrscheinlich klingende Entdeckung noch nicht nachprüfen. (Z. f. Elektroch. **12.** 220—23. 16/3.) SACKUR.

M. Gary, *Spezifisches Gewicht und Glühverlust der Zemente.* Nach F. M. MEYER-MALSTATT (Februarversammlung des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten vom 22. Februar 1905) soll man, wenn man für 1% Glühverlust die D. eines Zements um 0,035 erhöht, annähernd die D. des Zements im geglühten Zustande berechnen können. Früher hat bereits HAUENSCHILD vorgeschlagen, behufs Berechnung der D. eines Zements im geglühten Zustande das Gewicht des betreffenden Zements um so viel zu erhöhen, als der Glühverlust beträgt. Vf. hat nach der im Amt üblichen Methode die D. von 19 Proben Portlandzement (je 30 g) im Anlieferungszustande als auch im ausgeglühten Zustande in dem Volumenometer von ERDMENGER und MANN (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **22.** 218) bestimmt. Das Glühen erfolgte in Mengen von etwa 40 g im bedeckten Platintiegel von etwa 5 cm Höhe und etwa 6 cm oberem Durchmesser im HEMPELschen Ofen bei etwa 800°. Die Glühdauer betrug bei k. Ofen 40, bei durchglühtem 25 Minuten; die ausgeglühte, im Exsikkator abgekühlte Probe wurde dann in der Reibschale leicht gerieben. Die tabellarisch und graphisch wiedergegebenen Zahlen lassen erkennen, daſs die nach der MEYERschen Formel $D_a + 0{,}035\ G$ (D_a = D. vor dem Glühen und G = Glühverlust) berechneten Werte für D_b = D. nach dem Glühen fast durchweg zu niedrig ausfallen. Nur in den Fällen, in denen es sich um abgelagerte Zemente mit mehr als 3,5% Glühverlust handelt, kommen sie den wirklichen gefundenen Werten nahe oder gleich. Die HAUENSCHILDschen Werte, nach der Formel: $D_b = \frac{D_a \cdot G}{100}$, waren bis auf einen Fall stets zu niedrig. (Mitt. a. d. k. Materialprüfungsamt Groſslichterfelde-West **23.** 276—78. 1905. Abt. 2 [Baumaterialprüfung].) ROTH-Breslau.

O. Bauer, *Über den Einfluſs der Reihenfolge von Zusätzen zum Fluſseisen auf die Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Schwefelsäure.* Um festzustellen, ob die Reihenfolge der Zusätze von Al und Wo zu Fluſseisen von Einfluſs auf die Widerstandsfähigkeit des erschmolzenen Metalls gegen H_2SO_4 ist, wurde fl. Eisen I. über ein fein verteiltes Gemisch von Wo und Al gegossen und die Schmelze darauf der langsamen Erstarrung überlassen, und II. auf das Wo gegossen und nachher erst das Al zugegeben. Beide Schmelzen enthielten 0,11—0,13% C und 0,32, bezw. 0,29% Al. Jedoch wurden die nach Verf. I. hergestellten Schmelzen bei genügend langer Einw. von 1%ig. H_2SO_4 weniger angegriffen als die nach II. erzeugten Probeblöcke. Zur Erklärung dieses Verhaltens ist vielleicht anzunehmen, daſs trotz des gleichen Gesamtgehaltes an Wo bei Verf. II. ein gröſserer Teil desselben im oxydischen Zustande vorhanden sein kann als bei Verf. I. Denn im letzteren Falle kann Al von Anfang an desoxydierend wirken und dadurch die gleichzeitige Oxydation von Wo verhindern oder doch wenigstens zurücktreten lassen. Bei II. dagegen kann das zuerst zugegebene leicht oxydierbare Wo die Rolle des zuletzt

zugegebenen Al, das doch offenbar nur als Desoxydationsmittel dienen soll, übernommen haben. (Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Groſslichterfelde-West **23**. 292—98. Abt. 4 [Metallographie].) ROTH-Breslau.

Carlo Formenti, *Wiedergewinnung von Zinn aus Weiſsblechabfällen, Weiſsblechgegenständen, Rückständen von Pinksalzbädern, Abfällen von Zinnlegierungen etc. — Technisches chemisches Verfahren.* Vf. hat ein Verf. zur Wiedergewinnung von Zinn aus Weiſsblechabfällen ausgearbeitet, das er zum Patent angemeldet hat. Er begnügt sich daher mit vorläufigen kurzen Angaben, nach denen die Abfälle mit HCl maceriert und dann mit Kalkmilch gefällt werden. Wegen der vom Vf. benutzten Gefäſse, App. und Öfen, die in Mailand im Groſsbetriebe sich bereits bewähren, muſs auf das Original und auf spätere Mitteilungen verwiesen werden. Vf. gewinnt bis 90% des Metalls wieder und scheidet noch aus der Schlacke das verbleibende Zinn auf rein mechanischem Wege ab, da es sich daselbst schon reduziert in Form von Metallkörnchen findet. Zum Schluſs gibt Vf. eine Zusammenstellung der vielen chemischen und elektrolytischen Methoden zur Wiedergewinnung von Zinn. (Boll. Chim. Farm. **45**. 145—55. Februar.) ROTH-Breslau.

Oliver W. Brown und **Frank C. Mathers**, *Elektrolytische Verkupferung auf Eisen.* Der Zweck der Unters. ist die Auffindung günstiger Bedingungen für die Verkupferung von Eisen. Die Versuchsanordnung war so getroffen, daſs hinter das Elektrolysiergefäſs ein Cu-Voltameter geschaltet und die Einzelspannungen von Anode und Kathode gegen eine Kalomelnormalelektrode und schlieſslich auch die Gesamtpolarisation gemessen werden konnte. In ammoniakal. $CuSO_4$-Lsg. wurden auch bei geringen Stromdichten schlechte Ndd. erhalten, bessere dagegen in dem WEILschen Bade, enthaltend 159 g Na-K-Tartrat, 31,5 g $CuSO_4$, 50,4 g NaOH und 1000 ccm W., wenigstens unterhalb 0,25 Amp. pro qdm. In einer Lsg. von 159 g Tartrat, 61 g $CuSO_4$, 50 g NaOH, 50 g NaCl in 1000 ccm W. ist die Stromdichte, bei der noch gute Abscheidung erhalten werden kann, höher. Unter gewissen Bedingungen wird die Cu-Anode passiv und löst sich nicht auf, sondern bedeckt sich mit einem dünnen, wahrscheinlich aus Oxydul bestehenden Überzuge. Wenn die Tartratlsg. eine Zeitlang gebraucht ist, läſst ihre Wirksamkeit nach; der Kathodennd. bleibt zwar unverändert, die Auflsg. der Anode erfolgt aber nicht mehr quantitativ. Die Ursache hierfür ist in dem CO_2-Gehalt der Luft zu suchen, denn auch durch Einleiten von CO_2 wird das Bad unbrauchbar gemacht. Der Zusatz von freiem Alkali ermöglicht wieder die Auflsg. der Anode. Der gesteigerte Zusatz von NaCl setzt die maximal anwendbare Stromdichte herab. Die Erhöhung der $CuSO_4$-Konzentration von 40 auf 80 g in 1000 ccm W. gestattet die Steigerung dieser Stromstärke von 0,3 auf 0,5 Amp./qdm. Doch gibt die konz. Lsg. bei geringeren Stromdichten keinen metallisch glänzenden Nd. Für das Tartrat und das freie Alkali gibt es eine optimale Konzentration; das wirksamste Bad hat die Zus. 60 g $CuSO_4$, 50 g NaOH und 159 g Na-K-Tartrat in 1000 ccm W. Mit dieser Lsg. darf die Stromdichte an der Kathode 0,1—0,5 Amp./qdm, an der Anode nicht über 1,04 Amp./qdm betragen. Der Ersatz des NaOH durch KOH und Erwärmung des Bades sind schädlich. Das Tartratbad ist dem Cyanidbade überlegen, denn es ist nicht giftig, entwickelt bei der Elektrolyse kein schädliches Gas, arbeitet mit geringerer Spannung und höherer anodischer Stromdichte und gibt an beiden Elektroden Ausbeuten von 100%. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 39—51. Jan. 1906. [Sept. 1905.] Electro-chem. Lab. of Indiana Univ.) SACKUR.

Aulard, *Die Melasse, ihre chemische Zusammensetzung, ihre Rolle bei der Fütterung des Viehes. Ist es vorzuziehen, aus ihr Zucker oder Alkohol zu erzeugen?* In

Rücksicht auf die niedrigen Preise, die in Belgien (1905) für die zu Brennereizwecken verwendete Melasse gezahlt werden, macht Vf. aufmerksam auf die vorteilhafte Herst. von Melassefuttern in den Zuckerfabriken selbst und auf eine weitgehende Entzuckerung der Melasse, wobei besonders das Osmoseverf. wegen seiner geringen Installationskosten und seiner gegenwärtigen Vervollkommnung geeignet erscheint, die Gewinnung an *Zucker* zu steigern und die Fabrikation rentabler zu machen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 868—74. Febr. Amougies.) MACH.

A. Lafforgue, *Anwendung des Trockners Alph. Huillard zur Trocknung der Bagasse.* Der vom Vf. näher beschriebene, kontinuierlich arbeitende u. mit Heizgasen zu betreibende App. entspricht in vollkommener Weise allen Anforderungen und ermöglicht es den *Rohrzucker*fabriken, ihren gesamten Bedarf an Brennstoffen durch die getrocknete *Bagasse* zu decken. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 875—80. Februar.) MACH.

J. Sanchez Gongora, *Die chemische Kontrolle in den Rohrzuckermelassen verarbeitenden Brennereien.* Es wird ein einfaches und für die meisten Fälle ausreichendes System der Betriebskontrolle geschildert, das sich auf die Ermittlung der angewandten Melassemenge, die Best. des A., des nicht vergorenen Zuckers, des Vergärungsgrades u. der S. erstreckt. Hieran anschließend, wird ein einfacher App. beschrieben, der die gleichzeitige Dest. von 5 oder 6 Proben der vergorenen Maische zur *Best. des Alkohols* gestattet. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 884—91. Februar.) MACH.

Léon Pellet, *Über die zwischen der Reinheit, dem Salzquotient und dem organischen Verhältnis bestehenden Beziehungen.* Vf. zeigt, daß bei normalen *Zuckerfabriksprodukten* Beziehungen zwischen Reinheit P (= 100 Zucker : Grade BRIX), Salzquotient Q (= Zucker : Asche) u. organischem Verhältnis R (= organischer Nichtzucker : Asche) bestehen, die sich durch eine Hyperbel ausdrücken lassen. Für die Praxis ergibt sich hieraus folgendes: Für die n. Prodd. von einer und derselben Fabrik (auch von verschiedenen, nach gleichen Verff. arbeitenden Fabriken) besteht eine wohl bestimmte Relation zwischen wirklicher Reinheit u. Salzquotient, da das wirkliche organische Verhältnis für eine bestimmte Periode keiner merklichen Änderung unterliegt. Eine analoge Beziehung existiert zwischen dem scheinbaren organischen Verhältnis, der scheinbaren Reinheit und dem Salzquotient. Bei der graphischen Darst. der im Laboratorium für die verschiedenen Prodd. erhaltenen Werte für P u. Q muß eine Kurve erhalten werden, die der theoretischen Hyperbel sehr nahe kommt, wenn nicht im Laufe der Arbeit eine Reinigung an Mineralstoffen oder organischer Substanz, bezw. eine Zerstörung von Zucker stattfindet. Ist die angegebene Relation nicht befriedigend, so ist eine nähere Prüfung auf anormale Beschaffenheit der Prodd. oder eine Kontrolle der Apparate angebracht. Die vom Vf. entwickelte Formel $QP + (1 + R)P - 100\,Q = O$ ermöglicht eine schnelle Berechnung eines der drei Werte aus den beiden anderen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 891—95. Februar.) MACH.

Th. Hajek, *Vermälzung einer Gerste mit abnorm hohem Eiweißgehalte.* Eine äußerlich nicht die geringsten Merkmale für ihren hohen N-Gehalt zeigende Moldaugerste enthielt in der 87,1% betragenden Trockensubstanz 17,27% Eiweiß u. 72,2% Extrakt. Über die bei der Vermälzung dieser *Gerste* gemachten Beobachtungen und über Zus. und Eigenschaften der aus ihr gewonnenen *Malze* (helles und dunkles Darrmalz) wird näher berichtet. Die Gerste zeigte eine starke Erhitzung auf der Tenne, womit das Auftreten von Schimmel zusammenhing. Dem abnorm hohen

Eiweifsgehalt entsprach ein abnorm niedriger Extraktgehalt. Der Zuckergehalt war sehr hoch, eine Folge der kräftigen Enzymwrkg. Hiermit hing eine kurze Verzuckerungszeit zusammen. Der Gehalt an l. Eiweifs war hoch; beim hellen Malz noch höher wie beim dunklen. Die Auflsg. der Malze war sehr mangelhaft. Beide Malze waren als absolut minderwertig und für Brauereizwecke ungeeignet zu bezeichnen; der Einflufs des hohen Proteïngehaltes beim Brauprozefs und auf das Bier konnte daher nicht weiter verfolgt werden. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 171—72. 16/3. Speyer. Unters.-Stat.) MACH.

W. Herzberg, *Harzgehalt von Zellstoffen*. In der früher (Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Grofslichterfelde-West **22**. 180; C. **1905**. I. 1286) angegebenen Weise wurden weitere (15) Zellstoffproben verschiedener Herstellungsart auf ihren Gehalt an Harz geprüft. Die gefundenen Mittelwerte sind für Sulfitzellstoffe a) gebleicht 0,39, b) ungebleicht 0,65 und c) Gesamtmittel 0,52 %, und für Natronzellstoffe a) gebleicht 0,06, b) ungebleicht 0,07 und c) Gesamtmittel 0,06 %. Das Gesamtergebnis ist also fast dasselbe wie das der früheren Prüfung. (Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Grofs-Lichterfelde-West **23**. 306—7. 1905. Abt. 3 [papier- und textiltechnische Prüfungen].) ROTH-Breslau.

W. Herzberg, *Flachsgarnprüfungen*. Da die bisherigen Verss. (vgl. Vf., Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Grofslichterfelde-West **20**. 311; **21**. 91; **22**. 262; C. **1903**. I. 1273; **1904**. I. 832; **1905**. II. 364) kein klares Bild über den Einflufs der Düngung auf die Festigkeit der Garne gegeben hatten, wurden auf Veranlassung der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft weitere Anbauverss. mit Flachs ausgeführt. Der gewonnene Flachs wurde auf der Spinnmaschine zu Garn versponnen und letzteres geprüft. Die Düngung geschah mit Kaliumsalz, bezw. mit wechselnden Mengen Superphosphat und Kaliumsalz. Aber ein Einflufs der verschiedenartigen künstlichen Düngung auf die Festigkeitseigenschaften des Flachses war nicht nachweisbar. Vielmehr waren oft bei ein und demselben Garn gröfsere Abweichungen zu bemerken als zwischen den Garnen verschiedener Düngung. (Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Grofslichterfelde-West **23**. 267—76. 1905. Abt. 3 [papier- u. textiltechnische Prüfungen].) ROTH-Breslau.

W. Herzberg, *Reimanns Aschenwage*. Vergleichsbestst. durch Veraschen von *Papier* im Platintiegel haben wiederholt gezeigt, dafs der Fehler bei Bestst. mit der REIMANNschen Wage 0,25 % nicht übersteigt. Bei neuerdings im Amt mit 13 Packpapieren vorgenommenen Vergleichsprüfungen betrug die gröfste Abweichung nur 0,2 %. (Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Grofslichterfelde-West **23**. 307. 1905. Abt. 3 [papier- und textiltechnische Prüfungen].) ROTH-Breslau.

B. M. Margosches, *Die Viskose, ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung. Mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwertung für textil industrielle Zwecke.* (Vgl. Gummi-Ztg. **1904**. Nr. 16; C. **1904**. II. 269.) Die Abhandlung zerfällt in zwei Teile: eine möglichst kritische Übersicht der Veröffentlichungen über Viskose und eine vollständige Literaturübersicht. Aus der Patentliteratur sind die DRP. wörtlich wiedergegeben. Wenn auch die Viskose heute nicht mehr das allgemeine Interesse besitzt wie vor einigen Jahren, so dürfte sie nach Vf. doch eine gröfsere Zukunft auf dem Gebiete der Textilindustrie erlangen. (Zeitschr. f. d. gesamte Textilind. **7**. 1903/04; **8**. 1904/05 u. **9**. 1905/06. Brünn. Sep. v. Vf.) ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 168451 vom 19/8. 1904. [20/3. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Diäthylacetyldiäthylamid*. Durch Einw. von *Diäthylacetylchlorid* auf *Diäthylamin*, das man auch als wss. Lsg. anwenden kann, gewinnt man *Diäthylacetyldiäthylamid*, eine ölige Fl., Kp. 220—221°, in Ä. und Bzl. ll., in W. im Verhältnis 1 : 70 l. riecht und schmeckt mentholartig. Das Diäthylacetyldiäthylamid übt auf das Tier eine erregende und temperaturerhöhende Wrkg. aus.

Kl. 12o. Nr. 168452 vom 12/4. 1905. [17/3. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 160348 vom 30/4. 1904; vgl. C. **1905**. I. 1575.)

Rudolf Reiss, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung eines unlöslichen basischen Aluminiumacetats*. Gemäfs dem Hauptpatent wird ein unl. basisches *Aluminiumacetat* gewonnen, indem Aluminiumacetatlsgg. stärkerer Konzentration von mindestens 5% Aluminiumacetatgehalt mit überschüss. Essigsäure erhitzt werden. Es hat sich nun gezeigt, dafs man zum gleichen Ziele gelangt, wenn man die gleichen Aluminiumacetatlsgg., statt sie mit überschüss. Essigsäure zu kochen, mit dieser einfach bei gewöhnlicher Temperatur oder geringerer Wärme der Ruhe überläfst. Das unl. Acetat scheidet sich dann in derselben Form u. in gleicher Menge ab.

Kl. 12p. Nr. 168553 vom 2/7. 1904. [6/3. 1906].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren*. Es wurde gefunden, dafs Arylcarbonate sich beim Erhitzen mit Alkylmalonamiden zu Barbitursäurederivaten umsetzen:

$$CX_2<\begin{matrix}CO\cdot NXH\\ CO\cdot NXH\end{matrix} + \begin{matrix}Aryl\,O\\ Aryl\,O\end{matrix}>CO = CX_2<\begin{matrix}CO\cdot NX\\ CO\cdot NX\end{matrix}>CO + 2\,Aryl\,OH.$$

Zur Darst. von *Diäthylbarbitursäure* wird z. B. *Diäthylmalonamid* mit *Phenylcarbonat* auf 200—220° erhitzt, so dafs das entstehende Phenol zugleich mit Phenylcarbonat abdestilliert. In analoger Weise wie Phenylcarbonat reagieren *p-Kresylcarbonat*, *Guajakolcarbonat* u. *Phenyläthylcarbonat*. Ferner ist in der Patentschrift die Darst. von *Dimethylbarbitursäure* und von *Dipropylbarbitursäure* aus den entsprechenden Dialkylmalonamiden und Phenylcarbonat beschrieben. Die Ausbeute beträgt 50% und mehr der Theorie.

Kl. 16. Nr. 169450 vom 8/10. 1904. [22/3. 1906].

Otto Heine, Alfeld a. d. Leine, *Verfahren zur Herstellung eines künstlichen Düngemittels*. Um aus Roh*carnallit* ein haltbares Düngemittel zu gewinnen, wird derselbe mit *kohlensaurem Kalk* oder *Ätzkalk* zusammen calciniert. Auf diese Weise wird ein Teil des Chlormagnesiums unwirksam gemacht und ein lockeres, gut vermahlbares Düngerpräparat erhalten, welches den Kalk zum Teil in leicht aufnehmbarer Form als Ätzkalk, zum Teil in auf die Pflanzen allmählich wirkender Verb. als kohlensauren, in geringem Teil auch als schwefelsauren Kalk enthält. Das Düngemittel besitzt noch den Vorzug, dafs es dem Einflufs der Luft gut widersteht u. sich gut ausstreuen läfst. Je nach Bedarf ist durch Zusatz von entsprechenden Mengen Kalk und durch entsprechendes Calcinieren ein mehr oder minder hoher Gehalt an Ätzkalk zu erzielen. Ein solches Präparat kann nicht durch ein mecha-

nisches Mengen von calciniertem Carnallit und Ätzkalk, sondern nur durch vorheriges Mischen und darauf folgendes Calcinieren erhalten werden, da Carnallit, allein calciniert, ein steinhartes Prod. liefert. Der Luft ausgesetzt, zieht der calcinierte Carnallit begierig W. an u. zerfließt in Kürze; bei dem nach diesem Verf. gewonnenen Prod. ist die Wasseraufnahme belanglos.

Kl. 17g. Nr. 167931 vom 6/9. 1902. [9/3. 1906].

W. Lachmann, München, *Verfahren zur Zerlegung von Gasgemischen*. Nach v. LINDEs neuem Verf. zur Trennung der Luft (vgl. Z. Ver. deutsch. Ingen. **46**. [1902] 1173) in *Sauerstoff* u. *Stickstoff* wird die zu zerlegende Luft komprimiert, durch eine Gegenstromvorrichtung geleitet, darauf kondensiert und einer Rektifikationssäule zugeführt, durch welche sie abwärts in einen als Verdampfer zu bezeichnenden Behälter rieselt, welchen sie als fl. Sauerstoff erreicht und in welchen aus ihr durch Erhitzung — seitens der von der Gegenstromvorrichtung kommenden, komprimierten und bei der Wärmeabgabe zur Kondensation gelangenden Luft — Sauerstoffdämpfe entwickelt werden, welche durch die Rektifikationssäule aufwärts steigen und darauf in der Gegenstromvorrichtung ihre Kälte an die zugeleitete, zu verarbeitende, komprimierte Luft abgeben. Ein gewisser Betrag des fl. Sauerstoffs — nämlich die jeweils gewonnene Menge Sauerstoff — wird für sich verdampft und gibt darauf in der Gegenstromvorrichtung ebenfalls seine Kälte an die zugeleitete Luft ab. Die in der Säule abwärts rieselnde, fl. Luft nimmt aus dem ihr entgegensteigenden Gas Sauerstoff auf u. gibt dafür an dasselbe Stickstoff ab. Beim Durchströmen der Säule reichert sich also die Fl. an Sauerstoff, das Gas aber an Stickstoff an. Im unteren Teile der Säule ist das letztere im Vergleich zu Luft sauerstoffreicher, im oberen Teil sauerstoffärmer und an einem mittleren Teil ebenso sauerstoffreich wie Luft, da die Veränderung der Zus. des Gases in der Säule eine stetige ist.

Das neue Verf. unterscheidet sich nun von diesem v. LINDEschen dadurch sehr wesentlich, daſs danach nur ein Teil der zu zerlegenden Luft u. nicht die ganze Menge verflüssigt wird. Diesen verflüssigten Teil leitet man durch eine Rektifikationssäule abwärts, den gasförmig gelassenen, stark gekühlten Teil aber aufwärts. Hierbei gibt die fl. Luft einen sehr groſsen Teil ihres Stickstoffs an die aufwärts steigende Luft ab und nimmt dafür aus derselben den gleichwertigen Betrag von Sauerstoff auf, so daſs sie sehr sauerstoffreich am unteren Ende der Säule anlangt, worauf sie für sich verdampft wird. Ihr Dampf, sowie das aus der Säule entweichende, stickstoffreiche Abgas werden getrennt in die Gegenstromvorrichtung geführt, um ihre Kälte an die zugeleitete, zu verarbeitende Luft abzugeben. Hierdurch werden folgende Vorteile erreicht: Bei dem alten Verf. wird die gesamte zu verarbeitende Luftmenge, bei dem neuen nur ein Teil derselben auf den Kondensationsdruck komprimiert. Daraus ergibt sich ein entsprechend geringerer Aufwand an Kompressionsarbeit. — Die Rektifikationssäule wird bei dem neuen Verf. nur von einem Bruchteil der Flüssigkeit abwärts durchrieselt, darf daher ein geringeres Volumen besitzen. Hieraus ergeben sich Raumersparnisse (dadurch auch Ersparnisse an Kälteverlusten durch Leitung und Strahlung) und Ersparnisse an Herstellungskosten. Dieselben können aber auch wieder aufgewendet werden zur Verstärkung der Isolierung der Rohre der Gegenstromvorrichtung und überhaupt der ganzen Anlage und dadurch zur Verringerung des nötigen Kälteaufwandes. Ein Nachteil des Verf. ergibt sich aus folgendem: Insofern nämlich am oberen Ende der Säule das Abgas bei beiden Verff. mit fl. Luft in Berührung ist, sucht es sich zwar auch bei dem neuen Verf. den nämlichen Restgehalt an Sauerstoff zu bewahren. Insofern aber am unteren Ende der Säule das fl. Gas bei LINDEs Verf. mit Sauerstoff in Berührung ist, bei dem neuen Verf. aber mit Luft, so wird das

unten abströmende, fl. Gas bei dem neuen Verf. zwar ebenfalls einen hohen, aber doch geringeren Gehalt an Sauerstoff besitzen als beim Verf. nach v. LINDE.

Um auch diesen Nachteil zu vermeiden, wird die Rektifikationssäule unten von der Einströmungsstelle der Luft aus nach unten noch verlängert u. die Fl. noch durch diese Verlängerung (Ergänzungssäule) abwärts in einen Behälter (Verdampfer) geleitet, wo sie zum Teil wieder verdampft wird. Der sauerstoffreiche Dampf wird durch die Ergänzungssäule aufwärts geleitet, verliert dabei unter Aufnahme von Stickstoff immer mehr Sauerstoff und wird mit einer der Zus. gewöhnlicher Luft möglichst gleichen Zus. gleichzeitig mit dem gasförmig gelassenen Rest der zu zerlegenden Luftmenge in die obere Rektifikationssäule eingeleitet, in welchem das Gemisch beider Gase aufwärts bis zum oberen Ende der Säule strömt, wo es nur noch einen geringen Sauerstoffgehalt besitzt u. in die Gegenstromleitung übergeleitet wird. Es wird also aus der zunächst gewonnenen sauerstoffreichen Fl. nach Belieben ein Teil oder die ganze Menge des darin noch enthaltenen Stickstoffs nebst einer mit dem letzteren ein Gemisch von geringem Sauerstoffgehalt bildenden Menge des Sauerstoffs verdampft, der übrige Sauerstoff aber in Form von sauerstoffreichem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch, bezw. in reinem Zustand flüssig gewonnen. Hiernach ergeben sich für die letztere Variation des neuen Verf. folgende Vorteile gegenüber VON LINDEs Verf.: Es braucht auch nur ein Teil der zu verarbeitenden Luftmenge verflüssigt u. daher komprimiert zu werden. Die Hauptsäule wird zwar von der gleichen, die Ergänzungssäule aber von einer weit geringeren Menge Gas aufwärts durchströmt, und beide werden nur von einem Bruchteil der Fl. abwärts durchrieselt, dürfen daher ein geringeres Gesamtvolumen besitzen als die Rektifikationssäule bei VON LINDEs Verf. Das gleiche gilt auch für den Verdampfer.

Kl. 21b. Nr. 168412 vom 29/12. 1904. [5/3. 1906].

William Hoskins, La Grange (Ill. V. St. A.), *Thermoelement.* Die eine Elektrode, vorteilhaft die negative dieses neuen Thermoelements, besteht aus einem Metall der Chromgruppe (*Chrom*, *Molybdän*, *Wolfram* oder *Uran*) oder einer Legierung eines dieser Metalle mit Nickel, während die andere Elektrode aus *Nickel* oder *Kobalt* oder aus einer Legierung von Nickel mit *Kupfer* hergestellt ist; die hierdurch erzielte EMK. ist bei weitem größer als bei den bekannten Thermoelementen, welche Wolframstahl für die eine Elektrode benutzen.

Kl. 21b. Nr. 168854 vom 24/9. 1903. [2/3. 1906].

Gustav Heinrich Carl Kolosche, Leipzig-Reudnitz, *Aus mehreren Kohlenstücken zusammengesetzte positive Polelektrode für galvanische Elemente.* Die positive Polelektrode ist aus mehreren Kohlenstücken derart zusammengesetzt, daß einzelne mit Depolarisationsmasse umgebene, leitend verbundene Kohlenstäbe oder Röhren durch eine oder mehrere sackartige Umhüllungen zu einer schmiegsamen Elektrode geformt werden, welche zwecks Raumersparnis jede Gestaltung annehmen und wie dünne Metallelektroden mit der Negativelektrode spiralig und eng ineinander zusammengewickelt werden kann.

Kl. 21c. Nr. 168239 vom 2/4. 1905. [5/3. 1906].

Martin Kallmann, Berlin, *Schmelzsicherung mit zwei parallel geschalteten Leitern.* Bei dieser Schmelzsicherung mit zwei parallel geschalteten, aus verschiedenen Metallen bestehenden Leitern unterscheiden sich diese Leiter sehr bedeutend im Temperaturkoeffizienten und sind so bemessen, daß der bei normaler Belastung geringe Spannungsabfall bei Überlastung erheblich gesteigert wird, und zufolge Änderung der Stromverteilung das Abschmelzen der beiden Drähte mit großer Genauigkeit nacheinander erfolgt. Dabei wird dem Leiter mit hohem Temperaturkoeffizienten

vorteilhaft ein schwacher Draht von guter Leitfähigkeit vorgeschaltet, welcher nach dem Schmelzen des parallel geschalteten Leiters durchschmilzt, während der vorgeschaltete Leiter mit hohem Temperaturkoeffizienten nicht abschmilzt; als solcher wird ein Eisendraht u. als parallel vorgeschalteter Abschmelzdraht Silber verwendet.

Kl. 21f. Nr. 169043 vom 20/12. 1904. [20/3. 1906].

George Michaud, Paris, u. **Eugène Delasson**, Montreuil-sous-Bois, *Verfahren zur Herstellung von Leuchtfäden durch Schmelzen von Magnesia, Siliciumdioxyd, Kalk, Aluminiumoxyd u. dgl.* Zur Herst. von Fäden aus den genannten geschmolzenen Oxyden läfst man diese Stoffe in pulverigem Zustande in senkrechtem, ununterbrochenem Strom durch die Flamme eines Knallgasgebläses fallen, unter welcher sie im geschmolzenen Zustand von einer Platte aufgefangen werden, die sich in dem Mafse senkt, wie die Stoffe durch die Flammen fallen. Die pulverige M. befindet sich in einem über dem Knallgasbrenner angeordneten Behälter, welcher durch zweckmäfsig elektrisch betriebene Schläger gleichmäfsige Erschütterungen erhält, so dafs die pulverigen Stoffe aus dem Behälter in gleichmäfsigem Strom durch die Flamme des Knallgasbrenners hindurchfallen.

Kl. 23a. Nr. 168083 vom 16/7. 1904. [3/3. 1906].

G. Battista Bibolini u. **Carlo Baulino**, Taranto, Ital., *Vorrichtung zur Trennung verschieden schwerer Flüssigkeiten, insbesondere von Öl und Wasser.* Zwecks Trennung der genannten Fll., besonders von Öl u. W., läfst man das Flüssigkeitsgemisch ein Dekantiergefäfs in langsamem Strome in horizontaler Richtung durchfliefsen, wobei ein Aufsteigen des leichteren Teiles (z. B. des Öles) stattfindet, so dafs sich dieser im oberen Gefäfsteile ansammelt, während der schwerere Teil (z. B. das W.) auf der der Eintrittsstelle entgegengesetzten Seite des Gefäfses kontinuierlich abfliefst.

Kl. 24e. Nr. 168873 vom 4/7. 1903. [27/3. 1906].

Hermann Spindler, Schöneberg b. Berlin, *Verfahren zur Erzeugung von Generatorgas aus flüssigen Brennstoffen oder solchen, welche durch Hitze flüssig werden.* Bei diesem Verf. zur Erzeugung von Generatorgas aus flüssigen oder in der Hitze fl. werdenden Brennstoffen wird der Brennstoff von feuerfestem Material (Füllmaterial), welches von oben nach unten durch den Gaserzeuger wandert, getragen. Dabei werden die im oberen Teil des Erzeugers durch Entgasung des Brennstoffes entstandenen Destillationsprodd. mit Wasserdampf u. Luft gemischt, in den Erzeuger unter dem Rost wieder eingeführt und bei dem Durchgang durch die Zone der gröfsten Hitze des Füllmaterials mit den bei der Entgasung auf diesen zurückgebliebenen Teilen des Brennstoffes zu Generatorgas umgebildet, das aus diesem Teile des Generators abgezogen wird. Die feuerfesten Füllkörper werden am unteren Teile des Ofens aus diesem entnommen und oben von neuem aufgegeben.

Kl. 29a. Nr. 168172 vom 23/5. 1905. [2/3. 1906].

A. Beddies, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung der langen Fasern aus Torfmasse.* Zur Gewinnung der wertvollen langen Eriophorumfasern aus den kurzen, brüchigen Sphagnummassen wird der Torf durch Mahlen nur so lange und so stark bearbeitet, dafs die langfaserigen Pflanzenstoffe erhalten bleiben, während die Torfmoose in einen erdigen Brei verwandelt und durch Waschen fortgeschwemmt werden.

Kl. 29b. Nr. 168173 vom 30/4. 1905. [2/3. 1906].

Société anonyme des plaques & papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Lyon, *Verfahren zum Komprimieren von Kollodium bei der Herstellung*

künstlicher Seide. Bei der Herst. künstlicher Seide aus *Kollodium* wird letzteres zwecks Durchpressens durch die Spinndüsen in einem mit diesen verbundenen Cylinder komprimiert, der durch einen sich in dem Cylinder bewegenden Kolben in zwei Kammern geteilt ist, von denen die eine zur Aufnahme des Kollodiums, die andere hingegen zur Aufnahme des fl. Druckmittels bestimmt ist. Hierzu wird bisher lediglich W. verwendet, was aber verschiedene Übelstände mit sich bringt. Zur Vermeidung derselben soll nun als Druckmittel an Stelle von W. ein beliebiges Lösungsmittel für *Nitrosellulose*, vornehmlich *Amylacetat*, verwendet werden.

Kl. 31a. Nr. 168646 vom 20/7. 1904. [13/3. 1906].

Wilhelm Sommer, Paris, *Offener Schmelstiegel mit Scheidewand an der Ausgufstülle.* Bei offenen Schmelztiegeln, welche an der Ausgufstülle mit einer senkrechten Scheidewand zum Zurückhalten der Krätze und sonstiger Verunreinigungen versehen sind, wird der untere Rand dieser Scheidewand nun so weit nach oben gerückt, dafs er beim Umrühren des Schmelzgutes nicht von dem Rührer getroffen wird, und doch ein Umrühren am ganzen Boden des Tiegels erfolgen kann, und ein Abbröckeln des unteren Scheidewandrandes vermieden wird.

Kl. 31c. Nr. 168391 vom 22/7. 1902. [8/3. 1906].

Heinrich Pfaffenberger, Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung von Kupfer oder anderen Metallen unter Luftabschlufs in dichter, blasenfreier Beschaffenheit.* Zur Vermeidung der Lunkerbildung und um ein in seinen ganzen Teilen vollständig dichtes, blasenfreies Metall zu erzeugen, wird nun im Tiegel zwischen Schmelzgut und Gufsform ein Einsatz mit zwei einander mit der Spitze zugekehrten trichterförmigen Aushöhlungen eingeschaltet, infolgedessen ein Nachziehen von fl. Metall nach Mafsgabe des Schwindens durch das im oberen trichterförmigen Teil des Einsatzes in der Mitte fl. erhaltene Metall möglich ist.

Kl. 32a. Nr. 168574 vom 27/11. 1904. [17/3. 1906].

Jacob Bredel, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung von blasenfreier Quarzglasschmelze im Schmelzofen.* Beim Schmelzen von Siliciumoxyd zu Quarzglas entstehen im Schmelzgut Luftbläschen, die schwer zu beseitigen sind; dies soll nun dadurch erreicht werden, dafs man das Schmelzgut zweckmäfsig durch Beheizung des Schmelzgefäfses von aufsen so weit (ca. 1200°) erwärmt, dafs es für Wasserstoff durchlässig wird, darauf einer einen reichlichen Überschufs von *Wasserstoff* enthaltenden Knallgasflamme unmittelbar aussetzt und schliefslich fertig schmilzt. Der zuströmende Wasserstoff durchdringt dabei das Schmelzgut, verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft (Luftbläschen) und verbrennt mit demselben, während der Stickstoff und der Wasserdampf von demselben verdrängt werden, bis an Stelle der Luft und des Wasserdampfes nur noch Wasserstoff im Schmelzgut eingeschlossen ist. Da die aus dem Schmelzgut entstehende Schmelze aber für Wasserstoff durchlässig ist, entstehen trotz der anfänglichen Anwesenheit von Wasserstoff keine Gasblasen im weiteren Verlauf der Schmelzarbeit.

Kl. 39b. Nr. 168358 vom 23/2. 1904. [2/3. 1906].

Arnold Allers, Prag, *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse.* Eine M., welche sich mechanisch bearbeiten läfst und widerstandsfähig gegen chemische Agenzien ist, wird nun erhalten, wenn man *Anilinsalz* (*Anilinchlorhydrat*) in wss. Lsg. durch Zusatz von *Formaldehyd* zunächst in eine tiefrot gefärbte, aber noch fl. Verb. überführt u. zu der sich hierbei stark erwärmenden Fl. nach der Abkühlung abermals *Formaldehyd* hinzufügt. Man erhält dann eine nach kurzer Zeit fest

und starr werdende Masse, die beim Erkalten sich kontrahiert, kleine Mengen Fl. abscheidet und dem Gefäfs entnommen werden kann.

Kl. 39b. Nr. 168359 vom 18/3. 1904. [8/3. 1906].

The velvril company, limited, London, *Verfahren zur Herstellung eines gummiartigen Körpers aus nitriertem Lein- oder Ricinusöl.* Die bereits durch Nitrieren vegetabilischer Öle und durch scharfes Erhitzen des Nitrierprod. erhaltene, als *Gummiersatz* dienende elastische M. zeigt bei der Verwendung Übelstände, welche nun dadurch vermieden werden sollen, dafs die durch Nitrieren von *Leinöl* oder *Ricinusöl* erhaltene M. zunächst sorgfältig ausgewaschen und sodann längere Zeit auf nur ungefähr 130° erhitzt wird.

Kl. 39b. Nr. 168497 vom 22/7. 1903. [8/3. 1906].

Rheinische Gummi- und Zelluloid-Fabrik, Neckarau b. Mannheim, *Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen.* Bei der Herst. der zelluloidartigen MM. wird nun der *Kampfer* teilweise durch *Zucker- und Stärkearten* oder *Dextrin*, die vorher mit *Aldehyden* behandelt sind, ersetzt. Hierdurch werden die genannten Stoffe alkohollöslich und brauchen daher nicht mehr, wie bisher, in wss. Lsg. dem Zelluloid beigemischt zu werden, was zu Unzuträglichkeiten führte. Die bei der Formaldehydbehandlung gebildeten Körper, *Zuckerformalin* u. *Stärkeformalin*, lassen sich, unter Zusatz von A., leicht dem Zelluloid einverleiben.

Kl. 45g. Nr. 168917 vom 6/2. 1903. [21/3. 1906].

Eric Gustaf Nicolaus Salenius, Stockholm, *Butterungsverfahren, bei welchem die Milch behufs Sterilisation durch die bei der Kompression eines Gases auftretende Wärme erhitzt wird.* Bei dem bekannten Verf. zur Verbutterung von Milch wird nun die Kompression des Gases in demselben Raum, in welchem die Milch sich befindet, und in unmittelbarer Berührung mit der Milch bewirkt, so dafs der Druck auf die Milch übertragen, und ein Zusammenballen der Fettkörperchen als Vorbereitung zur Butterung erzielt wird. Hierbei gestattet die Pressung der Fl. in bekannter Weise deren Benutzung zum Antrieb der Schleudertrommel.

Kl. 53e. Nr. 168224 vom 15/8. 1902. [1/3. 1906].

Société française pour la conservation des beurres, Boulogne, Seine, *Verfahren zur Herstellung haltbarer Butter.* Das Verf. besteht im wesentlichen darin, dafs die geschmolzene *Butter* in einem luftleeren Raume sowohl durch Zentrifugieren u. darauffolgendes Waschen mit sterilem W. von *Kasein* befreit, als auch unter Erhaltung der Luftleere durch Emulgieren in die ursprüngliche Form wieder zurückgeführt wird.

Kl. 53h. Nr. 168925 vom 28/1. 1905. [17/3. 1906].

Jacob Emanuel Bloom, New-York, *Verfahren zur Herstellung leicht verdaulicher und resorbierbarer Öle oder Fette.* Das Verf. besteht im wesentlichen darin, dafs das Verhältnis zwischen Stearin, Palmitin und Oleïn in den Fetten und Ölen, sei es durch Mischung dieser drei Komponenten oder durch Entziehung im Überschufs vorhandener und Zusatz fehlender Komponenten möglichst nahe der Zusammensetzung des menschlichen Fettes gebracht wird.

Schlufs der Redaktion: den 2. April 1906.

Walder, E. 1361.	Wegscheider, R. 1339.	Williams, F. M. 1309.	Wright, R. 1371.
Waldvogel 1352	Weil, S. 1367.	Winter, F. 1336.	Zirngibl, E. 1354.
Walker, N. 1339.	Werner, G. 1378.	Wintgen, M. 1365.	
Wallace, G. B. 1363.	Wiebe, H. F. 1320.	Wirther, R. 1353.	

Patent-Anmeldungen.

Die Daten am Schluſs der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

5. April 1906.

8m. K. 28877. **Wolle**, Verfahren zur Erzeugung echter schwarzer Färbungen auf —. Kalle & Co., Akt. Ges., Biebrich a. Rh. 6./2. 1905.

12i. D. 13966. **Salpetersäure**, Verfahren zur Konzentration verdünnter —. Dr. O. Dieffenbach, Darmstadt. 7./9. 1903.

12p. V. 5638 u. V. 6068. **Mutterkorn**, Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen, kristallisierten, stickstoffhaltigen Bestandteils des —. Dr. Ernst Vahlen, Halle a. S. 9./8. 1904. 14./12. 1904.

21c. C. 12516. **Widerstandskörper**, Verfahren zur Herstellung elektrischer — aus Siliziumkarbid, Borkarbid o. dgl. Chemisch-elektrische Fabrik „Prometheus", G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim. 20./2. 1904.

22h. K. 22470. **Holzöl**, Verfahren zur Herstellung eines in den gebräuchlichen Lösungsmitteln der Harze u. Öle löslichen Dicköls aus geronnenem —. Dr Abraham Kronstein, Karlsruhe. 7./12. 1900.

22h. K. 22995. **Holzöl**, Verfahren zur Herstellung von löslichem Dicköl aus den unlöslichen festen Massen, welche beim Erhitzen der Gemische von — und anderen trocknenden Ölen oder Harzen entstehen. Dr. Abraham Kronstein, Karlsruhe. 7./12. 1900.

39b. P. 16611. **Kautschukabfälle**, Verfahren zum Wiederverwendbarmachen von —. Ludwig Thorwald Petersen, Akron (V. St. A.). 8./11. 1904.

9. April 1906.

8k. S. 21288. **Farbstoffe**, Verfahren zum Fixieren und Ätzen von — auf Geweben durch Dämpfen im offenen Dämpfer. Ernest Simon, Villefranche, Rhone, und Jean Baptiste Weckerlin, Lyon. 9./6. 1905.

8m. B. 39695. **Färbungen**, Verfahren zur Erzeugung echter —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 7./4. 1905.

Klasse:

8m. 19945. **Schwefelfarbstofflösungen**, Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter flüssiger oder pastenförmiger —. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. 11./8. 1905.

12a. M. 24817. **Flüssigkeiten**, Verfahren zur Verdampfung bezw. Destillation von —. Maschinenfabrik F. H. Meyer, Hannover-Hainholz. 27./10. 1903.

12i. C. 13684. **Calciumhydrür**, Verfahren zur Herstellung von —. Konsortium für elektro-chem. Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 19./5. 1905.

12o. B. 40878. **Kampfer**, Verfahren zur Darstellung von — aus Borneol; Zus. z. Anm. B. 37228. C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. 1./7. 1905.

12q. B. 38881. **Dianthrachinonimid**, Verfahren zur Darstellung eines —; Zus. z. Pat. 162824. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 3./1. 1905.

12q. H. 35504. **Anetholoxyd u. Isosafroloxyd**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Paul Höring, Berlin. 8./6. 1905.

22d. T. 10747. **Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines rötlichen —. Dr. Viktor Traumann, Würzburg. 23./10. 1905.

22f. A. 11604. **Farblacke**, Verfahren zur Darstellung roter, — Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 19./12. 1904.

29b. B. 39871. **Zelluloseacetatlösungen**, Verfahren zur Herstellung von —, welche zur Verwendung als Lacke sowie zur Herstellung von Kunstfäden oder Films geeignet sind. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 1./5. 1905.

45b. D. 16043. **Sämereien**, Verfahren u. Maschine zur Befreiung von — von Mikroorganismen durch Behandlung mit angewärmtem Wasser. Deutsch-Schwedische Saatzuchtanstalt, G. m. b. H., Nassenheide i. Pom. 6./7. 1905.

53k. P. 15385. **Flüssigkeiten**, Verfahren zur Sterilisierung von — mittels stark absorbierbaren Lichts. Johannes Preiss, Kopenhagen. 28./10. 1903.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

Von uns ist zu beziehen:

Carl Wilhelm Scheele.

Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.

Herausgegeben von

A. E. Nordenskiöld.

43 und 491 Seiten gross 8° mit 1 Lichtdrucktafel (Standbild von Scheele) und 6 Facsimileblättern. 1893.

== Preis 24 Mark. ==

Inhalt: Vorwort. Lebensbeschreibung. Verzeichnis der gedruckten Arbeiten. Die wichtigsten Biographien. Briefe an Retzius, Gahn, Bergius, Bergman, Hjelm, Hising und Lavoisier. Aufzeichnungen von J. P. Gahn über Scheele's Experimente und Ansichten. Ungedruckte, unter Gahn's Papieren gefundene Abhandlungen von Scheele. Laboratoriumsaufzeichnungen von Scheele.

Carl Postranecky, Dresden-Löbtau.

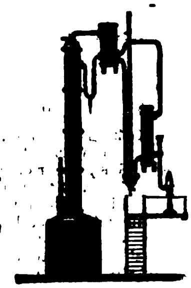
Apparate- und Maschinenbauanstalt, Kupferschmiede – Kesselschmiede.

[105]

Apparate für die chemische Gross- und Klein-Industrie.



Vakuum-Apparate
Verdampf-Apparate
Extrakteure für alle Zwecke
Rektifizier-Apparate
Dampf-Kochkessel aller Art etc. etc.
Extraktions-Apparate für Laugen,
fast ohne Lösungsmittelverlust arbeitend,
D. R.-Pat. a.





Nürnberg 1906

Bayerische Jubiläums- [78]

Mai- Ausstellung Okt.

Monteur und Kupferschmied, [104]
26 Jahre. In Eisen- u. Kupfer-Rohrarbeiten, sowie im Aufstell. u. Inbetriebsetzen v. Apparaten, sowie aller vorkomm. Schlosserarbeiten bewandert, z. Zt. in ungekünd. Stellung in gr. chem. Fabrik, wünscht sich per 1. Juni zu veränd. (auch Ausland). Gefl. Off. unt. X. Z. 197 bef. Possonyi & Berger, Berlin S.W. 12, Kochstr. 3.

Platin-Ankauf.

Platinabfälle, Crapons u. s. w.
Gr. M. 2,70, sofortige Kasse.

H. Mittrup,
[94] Düsseldorf, Kaiser Wilhelmstr. 27.



[49]

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem Lab

Nr. 17. 1906. Bd. 1.
S. 1389—1472. 25. April.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 17. 25. April.

MAY 10 1906

Apparate.

Fritz Krüger, *Extraktionsapparate.* (Forts. von S. 1287.) Vf. beschreibt weiter eine Anzahl derartiger App., ausgehend vom einfachen Scheidetrichter bis zu sehr komplizierten Einrichtungen, auch der Technik, wegen welcher auf das Original verwiesen sei. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 337—40. 1/3.) BLOCH.

Allen Rogers, *Extraktionsapparat.* Mit dem in Fig. 42 abgebildeten *Extraktionsapp.* haben Vff., besonders bei der Unters. von Substanzen, bei denen, wie bei Tee, Kaffee, Tannin etc., eine wss. Infusion erforderlich ist, sehr gute Resultate erhalten. Er ist aber auch für jede andere Art von Extraktion anwendbar. *a* u. *b* sind zwei Flaschen von beliebiger Gröfse. *b* ist durch ein vom Boden ausgehendes Glasrohr mit dem das zu extrahierende Material enthaltenden Gefäfs *c* verbunden. Am Ende des Glasrohres bei *c* ist ein Bunsenventil. Um den App. zu beschicken, wird die Klemme *d* geöffnet u. W. durch *e* eingefüllt. Dann wird die Klemme *d* wieder geschlossen und bei *f* gesaugt, was zur Folge hat, dafs die Fl. über das Material in *c* fliefst. Wenn die Lsg. von *b* nach *a* geflossen ist, wird die Klemme *d* von neuem geöffnet u. durch Blasen bei *f* die Lsg. wieder nach *b* zurück gebracht. Wenn die Lsg. konz. geworden ist, kann sie aus *a* durch Öffnen von *g* u. Blasen bei *f* entfernt werden. Mit frischem W. kann dann der Prozefs fortgesetzt werden, bis das Material erschöpft ist. Die Flaschen können auf dem Wasserbade erhitzt werden, u. man hat so den Vorteil, dafs die bei technischen Prozessen gegebenen Bedingungen vollkommen eingehalten werden. Mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe läfst sich das Saugen so regulieren, dafs das Lösungsmittel das Material tropfenweise durchdringt. Die Extraktion nimmt bedeutend weniger Zeit in Anspruch, als beim Soxhlet- oder ähnlichen App. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 194—96. Februar.) ALEXANDER.

Theodor Gross, *Zwei Quecksilberregulierwiderstände mit Wasserkühlung.* Vf. beschreibt an der Hand einiger Figuren zwei Quecksilberwiderstände, bei denen der Vorteil dieser Art Widerstände, die stetige Regulierung, nicht dadurch zunichte wird, dafs entweder die in unveränderlicher Lage angebrachte Öffnung für das Kühlwasser durch das Quecksilber abgesperrt wird, oder dafs sich das W. über dem höchsten Stand des Hg befindet. Bezüglich der Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden. (Elektrochem. Ztschr. 12. 246—52. März.) LEIMBACH.

Franz Resch, *Zur Verwahrung von Titrationsflüssigkeiten.* Einfacher als der App. von MOSSLER (S. 1073) ist folgende Vorrichtung: Ein U-Rohr (Fig. 43) von 3—4 cm Weite verengt sich am unteren Teile bis auf $1^1/_2$ cm; das weite Reagensrohr darüber enthält am Boden hochkonz. KOH; über ihr ist mit KOH getränkte Holzwolle. Im anderen Schenkel des U-Rohres ist unten etwas Glaswolle, darüber $CaCl_2$, dann eine dünne Schicht Glas- oder Asbestwolle und auf dieser eine Schicht

Innenlsg.	Aufsenlsg.	Membran	Resultat
0,1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	W.	Pergament	Beiderseitige Osmose, überwiegend W. ⟶ Pyr.
0,1-n. $AgNO_3$ in W.	0,1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Kautschuk	Pyridin ⟶ Wasser
0,1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Toluol	Kautschuk	Beiderseitige Osmose, überw. Toluol ⟶ Pyr.
0,1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Toluol	Pergament	Keine Osmose
0,1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	Aufsen ⟶ Innen
0,05-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	Keine Osmose
1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	Aufsen ⟶ Innen
7% Rohrzucker in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	Aufsen ⟶ Innen
7% Rohrzucker in Pyridin	Xylol	Kautschuk	Aufsen ⟶ Innen
1,2% Rohrzucker in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	sehr geringe Osmose
0,125% Rohrzucker in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	sehr geringe Osmose
LiCl, gesättigt in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	Aufsen nach Innen
0,1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Rohrzucker ges. in Pyrid.	Kautschuk	Innen ⟶ Aufsen
0,1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Rohrzucker ges. in Pyrid.	Pergament	Keine Osmose
$FeCl_3$ in Toluol	Toluol	Kautschuk	Beiderseitige Osmose
Jod in Toluol	Toluol	Kautschuk	Beiderseitige Osmose
Cu-Oleat in Bzl.	Bzl.	Kautschuk	Beiderseitige Osmose, überw. aufsen ⟶ innen
Cu-Oleat in Bzl.	Bzl.	Pergament	Keine Osmose
Cu-Oleat in Pyridin	Pyridin	Pergament	Beiderseitige Osmose, überw. aufsen ⟶ innen
Na-Oleat in W.	W.	Kautschuk	Keine Osmose
Na-Oleat in W.	W.	Pergament	Geringe beiderseit. Osmose
Naphtalin in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	Beiderseitige Osmose
Kampfer in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	Beiderseitige Osmose
Kampfer in Alkohol	Alkohol	Kautschuk	Beiderseitige Osmose
Kampfer in Toluol	Toluol	Kautschuk	Beiderseitige Osmose

In anderen Verss. befand sich im inneren Gefäfs des Osmometers eine feste Substanz, z. B. Kampfer oder $AgNO_3$, im äufseren ein organisches Lösungsmittel. Es ergab sich auch hier, dafs die Membran für die Stoffe um so durchlässiger ist, je leichter sie sich in ihnen auflöst. Durch animalische Membrane diffundiert NaCl rascher als Harnstoff und Rohrzucker, auch durch vegetabilische diffundiert es am raschesten.

Quantitative Verss. wurden mit „halbdurchlässigen" Membranen angestellt, d. h. mit solchen, durch die das Lösungsmittel sehr viel rascher diffundiert als der gelöste Stoff, und zwar mit Kautschuk und Lsgg. von Rohrzucker, Lithiumchlorid u. Silbernitrat in Pyridin. Das Steigrohr der Zelle war nicht offen, sondern zugeschmolzen und kommunizierte mit einem Hg-Manometer. Vergleichbare Drucke konnten nur erhalten werden, wenn die Lsgg. andauernd kräftig gerührt wurden. Es ergab sich, dafs die Gasgesetze für den direkt gemessenen, osmotischen Druck nicht gelten, und zwar ergibt der Elektrolyt geringere Drucke als der Nichtelektrolyt.

Der Druck einer 1%ig. Rohrzuckerlsg. ist bei 0° Null, während er nach den Gasgesetzen 0,8 Atmosphären sein müßte.

Trennt man durch Kautschuk Lsgg. von Cu-Oleat u. Rohrzucker in Pyridin, so diffundiert ersteres, das Kolloid, hindurch, während der kristallinische Rohrzucker zurückgehalten wird. Ebenso diffundiert Kampfer hindurch; man kann also 2 Kristalloide, wie Rohrzucker und Kampfer, durch Dialyse voneinander trennen. Die Fähigkeit zur Dialyse hängt also nicht von der kristallinischen oder kolloidalen Struktur eines Stoffes ab, sondern von seiner chemischen Affinität zur Membran. (Transact. of the Wisconsin Academy of Sciences, Arts and Letters **15**. I. 209—72. März. Phys.-Chem. Lab. Univ. of Wisconsin. Madison; Sep. v. Vf.) SACKUR.

Joseph W. Richards, *Elektrochemische Berechnungen.* Vf. bespricht das FARADAYsche u. OHMsche Gesetz, leitet ab, daß die bei einer chemischen Arbeit für ein Äquivalent absorbierte Wärme = 96,540 × Voltabfall × 0,2385, und gibt Tabellen für die thermochemischen Konstanten der basischen Elemente Li, Rb, K etc., der sauren Elemente F, Cl, Br, J, S, Se u. der sauren Radikale (OH)', (SH)', (SeH)', (ClO)' etc., für die er als Basis die H-Konstante = Null gewählt hat. Journ. Franklin Inst. **161**. 131—42. Febr. 1906. 161—71. März 1906. [21/12.* 1905.] Lehigh. Univ.) LEIMBACH.

H. Greinacher, *Die Aufspeicherung von elektrischer Energie in festen Halbleitern.* Läßt man auf einem Metallblech alkoh. Schellacklsg. verdunsten, legt man an die dünne Schellackschicht einen Stanniolstreifen nach Art einer zweiten Kondensatorbelegung an und verbindet die beiden Belegungen mit einer Stromquelle, so geht ein schwacher Strom durch die Schellackschicht. Unterbricht man den Strom und legt die Pole an die Quadranten eines Elektrometers, so zeigt dieses unter Umständen nicht unbeträchtliche Spannungen an, selbst wenn man die Pole vor der Messung geerdet hat. Die gemessene Spannung wächst proportional mit der Dauer des vorhergegangenen Stromdurchganges und strebt schließlich einem Endwert zu, der wesentlich von der Leitfähigkeit der Schicht und von der angelegten Potentialdifferenz abhängt. Betrug diese 40 Volt, so wurden Endspannungen bis 12 Volt gemessen, bei anderen Verss. mit etwas anderer Anordnung ergaben sich aber Spannungen bis 60 Volt. Dieser Vers. diente zur Aufklärung eines anderen, bei dem zwei schmale Metallblättchen, das eine mit Radiotellur belegt, in 2 mm Abstand in eine mit Luft gefüllte, mit P_2O_5 beschickte Glasröhre eingeschmolzen waren. Nach $^1/_2$—$1^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 140—170° war die EMK. der Gaszelle durch die Entfernung der Feuchtigkeit verschwunden; legte man aber an die Metallstreifen 110 Volt an, so daß während einiger Zeit ein polarisierender Strom durch die Zelle ging, so zeigten die Metalle nachher ganz erhebliche Potentialdifferenzen, bis zu 60 Volt. Es ergab sich, daß diese Erscheinung an eine äußerst dünne, unsichtbare Schicht von P_2O_5 gebunden war.

In beiden Verss. konnte man die Anordnung als Kondensator auffassen, bei dem die „Aufladung“ nach Anlegung einer Spannung in Anbetracht der beschränkten Leitfähigkeit der Luft nur allmählich erfolgte, zunehmend mit der Exponentialfunktion $p(1-e^{-kt})$, und analog nach Kurzschließen auch die Entladung. Infolge ihrer äußerst dünnen Zwischenschicht wiesen die Kondensatoren sehr große Kapazitäten auf. Die Aufladeerscheinungen sind von der Leitfähigkeit der Schicht abhängig. Ist diese verhältnismäßig groß, so gleichen sich die Spannungen zu rasch aus, ist sie zu klein oder der Strom zu schwach, so kann keine Aufladung stattfinden. Beträchtlich waren die Spannungen bei einem Aufladestrom von 10^{-9} bis 10^{-10} Amp. (Naturw. Rundsch. **21**. 133—36. 13/3. St. Gallen.) LEIMBACH.

Erich Marx, *Elektrodentemperatur und Flammenleitung.* DAVIDSON hat (S. 890) geschlossen, daß die Temperatur der Kathode ohne Einfluß auf die Leitfähigkeit der gefärbten Flamme ist. Das gilt nur für den Fall, daß die Elektrode schwach glüht. Sobald sie elektrisch bis zur Gelbglut erhitzt wird, steigt der Strom in der Flamme, weil die Kathode dann negative Elektrizität emittiert. (Physikalische Ztschr. 7. 228. 1/4. [12/2.].) W. A. ROTH-Berlin.

A. Righi, *Über die Erhöhung der Leitfähigkeit fester Dielektrika unter der Einwirkung von Radiumstrahlen.* Vf. erkennt die Priorität A. BECKERs (S. 89?) an; ihm war BECKERs Arbeit seinerzeit entgangen. (Physikalische Ztschr. 7. 228—29. 1/4. [Febr.] Bologna.) W. A. ROTH-Berlin.

Győző Zemplén, *Bestimmung des Koeffizienten der inneren Reibung der Gase nach einer neuen experimentellen Methode.* Vf. beobachtet die Dämpfung, die eine um einen Durchmesser schwingende Kugelschale in dem Gase erleidet; er arbeitet in trockener CO_2-freier Luft. Die mathematische Seite des Problems ist recht kompliziert, ebenso die Herstellung des Präzisionsapp. Der maximale Fehler des Resultates ist 1%. Vf. findet bei 20,4° $\eta = 0{,}0001794$ cm g^{-1} sec^{-1}. (Ann. der Physik [4] **19**. 783—806. 27/3. [17/1.] Budapest. Physikalisches Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

M. Wildermann, *Über galvanische Elemente, hervorgerufen durch die Wirkung des Lichtes.* (Journ. de Chimie Physique **4**. 10—30. 26/2. DAVY-FARADAY Lab. of the Royal Institution. London. — C. **1905**. I. 649.) SACKUR.

Henri Becquerel, *Über einige Eigenschaften der α-Strahlen des Radiums.* (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **21**. 253—61. 15/3. — C. **1905**. II. 1157; **1906**. I. 960.) SACKUR.

Heinrich Willy Schmidt u. **Karl Kurz**, *Über die Radioaktivität von Quellen im Großherzogtum Hessen und Nachbargebieten.* Die Vff. bilden ihren transportablen App. ab und beschreiben die Meßmethode detailliert. Die Vff. messen an Ort und Stelle möglichst bald nach dem Entnehmen des W., um auch die Thoremanation nachweisen zu können. Das gelingt auch in einigen Fällen, z. B. beim Kaiserbrunnen in Homburg v. d. H. oder beim Elisabethbrunnen ebenda, wo Ra und Th nebeneinander auftreten. Die Vff. stellen ihre Resultate in geographisch geordneten Tabellen zusammen, wobei sie über die Quellen das Wissenswerte (Lage, Temperatur, Gesteinsart) mitteilen. Untersucht werden Quellen im Odenwald (besonders stark sind Quellen im Bakhäuser Tal), im Spessart, im Westerwald, in der Umgebung von Gießen (durchweg schwach radioaktiv), in der Wetterau (stark aktiv ist der „Sauerbrunnen" bei Schwalheim), am südöstlichen Taunusrand (stark aktiv sind die mehr oberflächlichen Quellen, nicht die aus der Tiefe kommenden Sprudel von Nauheim, Bad Soden am Taunus und Ober-Rosbach v. d. H.), sowie Quellen im Nahethal. Letztere sind durchweg relativ stark aktiv (Kreuznach und Bad Münster am Stein). Schließlich werden einige Quellensedimente untersucht. Bei einem Kreuznacher Quellw. rührt ca. der zwanzigste Teil der überhaupt vorhandenen Emanation von den im W. selbst gel. radioaktiven Prodd. her. In den Sintern von Kreuznacher und Homburger Quellen kann durch Best. des Abfalls der induzierten Aktivität deutlich Th nachgewiesen werden.

Die Vff. resümieren, daß fast alles aus dem Boden dringende Quellw. radioaktive Emanation, und zwar fast ausnahmslos Ra mit sich führt, daß aber eine Abhängigkeit des Emanationsgehaltes von der Tiefe, aus der die Quellen kommen, ihrer Stärke, Temperatur und chemische Beschaffenheit nicht festgestellt werden kann. Quellen aus Eruptivgestein sind im allgemeinen weit stärker aktiv als Quellen

aus Sedimentärgestein; am schwächsten sind die aus Kalken und Sanden hervorbrechenden. Nicht alle Heilquellen sind aktiv; doch sind die aktivsten der ca. 100 untersuchten Quellen Heilquellen. (Physikalische Ztschr. **7**. 209—24. 1/4. [7/2.] Giefsen. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Greinacher, *Über die durch Radiotellur hervorgerufene Fluoreszenz von Glas, Glimmer und Quarz.* Bei Ra hat man die Fluoreszenzwrkgg. bisher hauptsächlich den β- und γ-Strahlen zugeschrieben, doch können die α-Strahlen ebenfalls Fluoreszenz erregen, da mit Radiotellur bestrahlte Körper ebenfalls fluoreszieren, wie die photographischen Abbildungen des Originals zeigen. Für das Auge ist die sehr schwache Fluoreszenz nur in sehr ausgeruhtem Zustande sichtbar. Die Fluoreszenzfarbe des Glases liegt dem Ultraviolett näher als die des Glimmers. Es ist bekannt, dafs die Radiotellurstrahlen die Luft zum Fluoreszieren bringen. (Physikalische Ztschr. **7**. 225—28. 1/4. 1906. [27/12. 1905.] Genf.) W. A. ROTH-Berlin.

B. Walter, *Über das Spektrum des elektrischen Hochspannungslichtbogens in Luft.* Photographiert man das Spektrum mit einem Quarzspektrographen, so erhält man ultraviolette Linien, wie sie EDER 1892 bei der Verbrennung des NH_3 beobachtet hat („Ammoniakbanden"). Es scheint sich dabei um das Spektrum einer Stickstoff-Sauerstoff-Verb. zu handeln, was für die künstliche Darst. von Salpeter von Interesse wäre. (Ann. der Physik [4] **19**. 874—76. 27/3. [23/2.] Hamburg. Physik. Staatslab.) W. A. ROTH-Berlin.

J. H. Van't Hoff, *Die Thermochemie.* Zusammenfassender Vortrag vor dem Österreich. Ing. und Architektenverein in Wien. Die Energetik hat noch nicht so viel geleistet, um die Atomistik zu verdrängen. Die Atome sind Zentren, in denen die Energie ein Maximum oder ein Minimum besitzt. Die Umwandlungserscheinungen widerlegen das BERTHELOTsche Prinzip der gröfsten Arbeit auf das schlagendste. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 53—54. 15/2. [10/2*.].) W. A. ROTH-Berlin.

O. Ohmann, *Vorlesungsversuche mit elektrolytisch dargestelltem Calcium.* Das von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld, von SIEMENS u. anderen in den Handel gebrachte elektrolytische Ca in Stangenform läfst sich mit einem Drehreibeisen zu Spänen verarbeiten, die zu einer ganzen Reihe von anschaulichen Verss. geeignet sind. Gröber ist der Ca-Gries dieser Fabriken, feiner ein „annähernd pulverförmiges" Ca (100 g zu 4 Mark) der Firma Dr. H. ROHRBECK, vorm. J. F. LUHME & Co., Berlin. Vf. beschreibt die Verbrennung des Ca an der Luft, im Sauerstoff u. im Sauerstoffleuchtgasgebläse, die Zers. des W., die bei Verwendung von pfenniggrofsen Ca-Schnitzeln unter sichtbarer B. von $Ca(OH)_2$ langsam, bedeutend lebhafter bei Verwendung der Reibspäne erfolgt, die Zers. von Wasserdampf, den man aus einem feuchten Asbestpfropfen im schiefgestellten, mit Ca-Spänen beschickten Reagensrohr austreibt, die B. von Ca-Hydrür beim Überleiten von H_2 über anfangs mäfsig erwärmtes Ca, die Verb. mit Cl, Br und J, S, Se u. P. Das Prod. der Rk. mit P, das mit W. selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff entwickelt, ist sehr hart und zeigt D. 4,3, also eine wesentlich höhere D. als seine Komponenten. Es läfst sich hier darauf hinweisen, dafs Energieverlust stets zu gröfserer D. führt. Die mit gelbem P ungefährliche Rk. verläuft mit rotem P, wohl infolge Ggw. von W., heftiger und bringt Jenaer Probierglas zum Durchschmelzen. Das Prod. entwickelt jetzt nur wenig selbstentzündliches Gas. Mit HCl, H_2SO_4, HNO_3 reagiert Ca stürmisch, auch mit Orthophosphorsäure verhältnismäfsig lebhaft. In CO_2 erglüht es, mit einem Fe—$KClO_3$-Gemisch entzündet, sehr lebhaft, beinahe wie in Luft, und bildet Kohlenstoff. Beim Schlagen mit dem

Hammer zeigen auch ganz geringe Mengen des Metalls lebhaftes Funkensprühen. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 83—89. März. Berlin.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Heinrich Alt, *Über die Verdampfungswärme des flüssigen Sauerstoffs und flüssigen Stickstoffs und deren Änderung mit der Temperatur.* In Bezug auf Beschreibung der Apparatur etc. viel ausführlicher als (Physikalische Ztschr. **6**. 346; C. **1905**. II. 12), ohne neue Tatsachen zu bringen. (Ann. der Physik [4] **19**. 739—82. 27/3. [Jan.] München. Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

G. Junge, *Einfache Bestimmung des spezifischen Gewichts der Luft.* Um das Volumen der Glaskugel, mit der man die Best. der D. der Luft vornimmt, bequemer als durch Auswägen mit W. zu ermitteln, mifst Vf., wieviel ccm Luft in die evakuierte Kugel dringen, wenn man sie durch ein Schlauchstück mit einem im graduierten Cylinder über W. abgeschlossenen Luftvolumen verbindet. Schneller noch als durch Auspumpen der Luft aus der Kugel läfst sich die Schwere der Luft durch Einpumpen nachweisen. Nach der Wägung wird der Hahn geöffnet u. die entweichende Luft über der pneumatischen Wanne aufgefangen u. gemessen. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 104. März. Berlin.) LEIMBACH.

T. L. Phipson, *Reduktion von Schwefelsäure und von anderen Substanzen.* Läfst man ein Stückchen metallisches *Natrium* in Schwefelsäuremonohydrat (D. 1,845) fallen, das sich in einer kleinen Porzellanschale befindet, so erfolgt unter heftiger, für den Ausführenden gröfste Vorsicht erheischender Rk. Reduktion, und als Hauptprod. hinterbleibt in der Schale ein gelbes Natriumsulfid. — Bei späterer Verwendung von *Magnesium* als Reduktionsmittel erhielt Vf. als Erster mit einer einfachen Spirituslampe C aus *Kohlensäure*, Bor aus *Borsäure*, Si aus Kieselsäure und Zr aus *Zirkonoxyd*. Der so aus Na_2CO_3 in einem dünnen, gut verschlossenen Porzellantiegel gewonnene *Kohlenstoff* hatte weder das Aussehen von Graphit, noch von Anthracit (wie die Quarzeinschlüsse vom Kalkstein in Maffles in Belgien); wurden aber Magnesia und Soda mit wenig verd. HCl ausgewaschen, so hinterblieb Kohlenstoff von schönem, schwarzem Aussehen der Holzkohle; eine besondere, durch die dünnen Wände des Porzellantiegels sichtbare Lichtausstrahlung kündigt an, wann die Reduktion stattgefunden hat. — Das erhaltene Si und B sind bräunlich, Zr hat ein eigentümlich sammetschwarzes Aussehen. — Dieser Prozefs ist nach MOISSAN der einzige, der absolut reines Zr liefert. (Chem. News **93**. 119. 16/3.) BLOCH.

William Bray, *Beiträge zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. IV. Abhandlung. Die Reaktion zwischen Chlordioxyd und Jodion* (cf. S. 894 und 1140). Zur neutralen Lsg. von KJ wurde reine ClO_2-Lsg. hinzugefügt und das ausgeschiedene J mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Dabei wurde für den kleinen Säuregehalt der Lsg. eine empirische Korrektur angebracht. Es wird $^1/_5$ der gesammten in saurer Lsg. ausscheidbaren Jodmenge in Freiheit gesetzt, also eine dem ClO_2 genau äquivalente Menge. In vollkommen neutraler Dicarbonatkohlensäurelsg. geht nur die Rk. $ClO_2 + J' = ClO_2' + J$ vor sich. Diese Chloritzwischenstufe kann in solchen Lsgg. auch nachgewiesen werden, und zwar weil die Folgerk.:

$$3ClO_2' + 2J' = 2JO_3' + 3Cl'$$

in diesen Lsgg. sehr langsam verläuft. Diese Folgerk. geht in schwach sauren Lsgg. momentan vor sich, so dafs in solchen Lsgg. nur als Endresultat die Rk.:

$3ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3Cl' + 3J$ beobachtet werden kann. Für diese Rk. berechnet sich für das Verhältnis $J' : ClO_2$ 1,67; mittels einer besonderen Titrationsmethode wird dieses Verhältnis bestimmt und in guter Übereinstimmung im Mittel 1,68 gefunden. Die starke Abhängigkeit der Geschwindigkeit der obigen Rk. der B. von Jodat aus Jod ist besonders interessant, weil bei der Rk. kein Verbrauch an $H^{\cdot}$ stattfindet, und $H^{\cdot}$ trotzdem katalytisch wirkt. Um die Chloritzwischenstufe nachzuweisen, wird JO_3' neben ClO_2' titrimetrisch bestimmt, indem in der schwefelsauren Lsg. das ClO_2' zunächst durch Sieden zerstört und der Rest mit J titriert wird. — Bei Ggw. von W. oxydiert ClO_2 das J zu Jodat nach folgender Rk.:

$$ClO_2 + J + H_2O = HJO_3 + HCl.$$

Die Geschwindigkeit dieser Rk. ist gering u. nimmt mit der Säurekonzentration ab, was darauf hindeutet, daſs HJO der aktive Bestandteil der Jodlsg. ist. Chlorit oxydiert das J zu Jodat wahrscheinlich nach:

$$5HClO_2 + 4J + 2H_2O = 4HJO_3 + 5HCl.$$

Die Geschwindigkeit dieser Rk. wurde gemessen; vielleicht wird auch hier nicht J, sondern HJO oxydiert.

In stärker sauren Lsgg. wirkt ClO_2 auf J nach dem Schema:

$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + 2H_2O + Cl'.$$

Hier sind dieselben primären Rkk. anzunehmen wie in der schwach sauren Lsg., nur daſs dann noch, und zwar langsam, Jodsäure zu Jod reduziert wird nach der Zwischengleichung: $JO_3' + 5J' + 6H^{\cdot} = 3J_2 + 3H_2O$. (Z. f. physik. Ch. **54**. 731—49. 21/3. 1906. [April 1905.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) W. A. Roth-Berlin.

Gino Gallo, *Das elektrochemische Äquivalent des Jods.* Vf. wendet die für die Best. des Äquivalents des Te gebrauchte Methode (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. I. 23. 104; C. **1905**. I. 1072) auf das Jod an. Er stellt die bisherigen Atomgewichtsbestst. ausführlich zusammen. Vf. verwendet einen App. ähnlich einem Überführungsapp. ohne Membran, in dem er KJ-Lsgg. 18—36 Stunden mit ca. 6 Volt und 0,002—0,005 Amp. elektrolysiert und das Jod mit $^1/_{50}$-n. Thiosulfat titriert. Die Herst. des reinen, trockenen Jods, mit dem die Lsg. eingestellt wird, wird genau beschrieben. In einem zweiten Voltameter wird Ag abgeschieden. Die erhaltenen Zahlen (Ag = 107,93) liegen zwischen 126,82 und 126,98. Das Mittel ist 126,89. Die At.-Geww. von Te und J bleiben also in der bisherigen, vieldiskutierten Reihenfolge. Die Zahl des Vfs. liegt der Stasschen näher als den modernen (126,85, 126,89 und 126,98). 126,89 ist die unterste Grenze für den Wert. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 24—35. 7/1.* Rom. Chem. Lab. der Ingenieurschule.) W. A. Roth-Berlin.

Tamemasa Haga, *Hydroxylamin-α,β-disulfonate. Strukturisomere der Hydroximinosulfate oder Hydroxylamin-β,β-disulfonate.* Verfasser hat früher (J. Chem. Soc. London **85**. 78; Proceedings Chem. Soc. **19**. 281; C. **1904**. I. 346. 708) nachgewiesen, daſs Fremys *Metasulfasilate Hydroxylamintrisulfonate* sind. Aus diesen Salzen wurde jetzt durch Hydrolyse eine neue Reihe von Salzen erhalten, die mit den Hydroxylamindisulfonaten (Fremys neutralen u. basischen Sulfazotaten) strukturisomer sind. Die neuen Salze werden von Natriumamalgam zers. Durch die Art dieser Zers., durch ihre Zers. mit konz. Kalilauge u. durch ihre Hydrolyse erweisen sie sich als *Hydroxylamin-α,β-disulfonate*, $SO_3KO \cdot NH \cdot SO_3K$, im Gegensatz zu den Sulfazotaten, die Hydroxylamin-β,β-disulfonate, $HO \cdot N(SO_3K)_2$, sind. Es ist dies der erste unzweifelhafte Fall von Strukturisomerie bei anorganischen Verbb.

Natriumamalgam zers. die neuen Salze zu Sulfat und Aminomonosulfonat; KOH liefert dieselben Prodd. neben Stickstoff, und SS. liefern Sulfat und Hydroxylamin. Die neuen Salze sind beständig und l. in W. Ein Hydroxylamin-α-monosulfonat scheint nicht existenzfähig zu sein.

Dikaliumhydroxylamin-α,β-disulfonat, $(SO_3K)ONH(SO_3K)$. Kaliumhydroxylamintrisulfonat wird in 10 Tln. w. W. gel., schnell wieder abgekühlt und vor Beginn der Kristallisation mit einem Tropfen verd. H_2SO_4 versetzt. Nach 4 Tagen ist die Hydrolyse beendet, das Sulfat wird entfernt, das Filtrat mit $BaCO_3$ neutralisiert, filtriert und eingedampft. Das Salz bildet harte, monokline, prismatische Kristalle (Nadeln, oder kurze, dicke Prismen). 100 Tle. W. lösen bei 16,4° 6,44 Tle., bei 20° 8,05 Tle. — *Trikaliumhydroxylamin-α,β-disulfonat*, $(SO_3K)ONK(SO_3K), 2H_2O$. Die konz., wss. Lsg. des vorstehenden Salzes wird mit der berechneten Menge KOH versetzt und mit A. gefällt. Öl, das zu kristallinischen Platten erstarrt, sll. in W. Die Lsg. wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt. Schmeckt ätzend u. explodiert beim Erhitzen. — *Dinatriumsalz*, $(SO_3Na)ONH(SO_3Na)$. Entsteht analog dem Dikaliumsalz aus dem Trisulfonat. Mkr. dicke, rhombische Platten, sll. in W., wird durch A. gefällt. — *Trinatriumsalz*, $(SO_3Na)ONNa(SO_3Na), 2H_2O$. Entsteht analog dem Trikaliumsalz. Kristallinisches Pulver. — *Diammoniumsalz*, $(SO_3NH_4)ONH(SO_3NH_4)$. Entsteht analog. Kleine, dicke Platten, sll. in W. 2 Tle. W. lösen bei 18° 3 Tle. Salz. Die Bariumsalze konnten nicht rein erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 29—31; J. Chem. Soc. London **89**. 240—50. Febr.) POSNER.

Chrétien und **Guinchant**, *Antimonsulfid und Antimon*. Nach PÉLABON lösen sich Antimonsulfid u. Antimon in der Nähe ihrer FF. gegenseitig auf, aber nicht in allen Verhältnissen. Das Gleiche ist der Fall bei allen Temperaturen bis zum Kp. des Sulfids. Das Gemisch trennt sich stets in 2 Schichten, eine Lsg. von Sulfid in Sb unten, eine solche von Sb in Sulfid oben. Der Unterschied in den D.D. des Antimons, D^{18}. 6,75, D^{698}. 6,55, D^{1156}. 6,45, und des Sulfids, D^{18}. 4,63, D^{643}. 3,85, D^{1116}. 3,82, nimmt, wie man sieht, im geschmolzenen Zustande wegen der etwa 17%ig. Ausdehnung des Sulfids im Augenblick seines F. noch zu. Die Zus. der Phase Sulfid in Ggw. von Sb bei den verschiedenen Temperaturen ist folgende:

Temperatur . .	539°	595°	640°	660°	698°*q*	702°	750°	800°*q*
% Sb	11,28	13,2	14,34	15,72	16,5	16,0	17,96	20,1
Temperatur . .	825°	960°	1036°	1108°	1130°	1167°*q*	1180°*q*	1180°
% Sb	20,0	20,6	21,0	21,8	21,3	21,2	21,1	21,9.

Die Temperaturangaben mit *q* beziehen sich auf Messungen in Quarz. Bei 1180° befindet sich die Lsg. in vollem Sieden. Die Beziehung $p = \frac{\text{zugesetztes Sb}}{\text{Gesamtmasse}} \times 100$ läßt sich durch die beiden Gleichungen:

$$p = 20{,}33 + {}^1/_{30}\ (t - 810) \text{ unterhalb } 810;$$
$$p = 20{,}33 + {}^3/_{1000}\ (t - 810) \text{ oberhalb } 810^\circ$$

sehr annähernd als Funktion der Temperatur *t* darstellen.

Die bei höherer Temperatur erhaltenen Lsgg. sind in festem Zustande in den Teilen, welche plötzlich abgekühlt worden sind, nicht leitend, wohl aber in den Teilen, welche nicht augenblicklich zum Erstarren gebracht worden sind. Schmilzt man diese leitenden Lsgg. bei niedriger Temperatur, so setzen sie Sb ab und verlieren ihre Leitfähigkeit. Man hat also keineswegs hier einen Beweis für die Existenz eines leitenden Subsulfids. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 709—11. [19/3.*].) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Biltz und **Ernst Wilke-Dörfurt**, *Über Sulfide des Rubidiums und Cäsiums.* Die Vff. erwarteten erstens, daſs sich die genannten Metalle besonders gut zur Bereitung beständiger u. kristallisationsfähiger Polysulfide eignen würden. Diese Vermutung u. die daran geknüpfte theoretische Vorstellung der Beeinflussung der Beständigkeit negativer Komplexe durch die Natur des positiven Verbindungsbestandteils hat sich durch die Eigenschaften des *Rubidium-* u. *Cäsiumpentasulfids* vollkommen bestätigt, wie Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 123; C. **1905**. I. 499 erwiesen wurde. Der Darst. dieser beiden Polysulfide ist noch nachzutragen, daſs bei Anwendung von 5—10 ccm stark konz. (bis 5fach n.) Sulfidlsgg. mit 75% (Rb_2S_5) bis 80% (Cs_2S_5) Ausbeute die Präparate analysenrein zu erhalten sind. Bei Darst. des Rb_2S_5 bilden sich manchmal auſser den beschriebenen, wohl ausgebildeten Kristallen schwarzglänzende, schollenartig an der Oberfläche sich ansammelnde Blättchen, die als einseitig ausgebildete Individuen der roten Kristallgattung angesprochen werden können (Weigel). Ferner ist die Angabe (l. c.) über den Überschuſs an physikalisch gel. H_2S in gesättigten KHS-Lsgg. dahin exakter zu präzisieren, daſs er nicht proportional der Konzentration der Lauge ist — er ist bei verschiedenen Konzentrationen annähernd gleich groſs — sondern, daſs in jedem Fall eine kleinere Menge aufgenommen wird, als von reinem W.

Zweitens suchten die Vff. mit Hilfe der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten unabhängig von den präparativen Verss. zu entscheiden, welche der möglichen Sulfide existieren. Sie stellten die niederen Sulfide und Polysulfide von Rb und Cs dar und bereiteten aus *Rubidiumeisenalaun* (100 ccm wss. Lsg. enthält bei 6,6° 4,55 g, bei 25° 29,0 g, bei 40° 52,6 g des Alauns) nach H. Erdmann (Arch. der Pharm. **232**. 1; C. **94**. I. 668) RbOH her, befreiten die Lsg. von Carbonat, sättigten mit H_2S (in der früher angegebenen Weise), fällten die Monosulfidlsg. mit A., lösten das Öl im Überschuſs des Lösungsmittels, versetzten mit Ä., wiederholten diese Operation mehrfach u. erhielten so im Vakuum aus dem Öl weiſse, zerflieſsliche Kristallmassen von carbonat- und polysulfidfreiem *Rubidiummonosulfid*, $Rb_2S \cdot 4H_2O$, die auch bei zweiwöchentlichem Stehen von im H-Strom stark eingeengter Rb_2S-Lsg. im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ zurückblieben. — *Rubidiumhydrosulfid*, RbSH, unter den gleichen Bedingungen erhalten, bildet weiſsglänzende, undeutlich ausgebildete, sehr zerflieſsliche Nadeln. — *Cäsiummonosulfid*, $Cs_2S \cdot 4H_2O$, dargestellt wie Rb_2S nach der 2. Methode. — *Cäsiumhydrosulfid*, CsSH, reinweiſse, hygroskopische M. — Reine, wasserfreie Monosulfide lieſsen sich aus den Hydraten durch Entwässern nicht gewinnen, beim Erhitzen des $Rb_2S \cdot 4H_2O$ mit freier Fächelflamme traten in der weiſsen Salzmasse augenblicklich rote Flecken auf. Dies, sowie die unten geschilderten Verss. zeigen, daſs die wasserfreien, niederen Sulfide von Rb und Cs wie die leichteren Alkalimetallsulfide rot sind.

Polysulfide. Durch Eintragen von S in Monosulfidlsgg. und Einengen zur Kristallisation kann man nicht zu reinen Di- oder Trisulfiden, wohl aber zu Tetrasulfiden gelangen; besonders bei Cs ist die Neigung zur Tetrasulfidbildung groſs. Es folgt also aufs neue, daſs in Lösungen niedriger Polysulfide Tetrasulfide die beständigsten sind. Die Vff. beschreiben die Verss. zur Darst. von Di- und Trisulfiden ausführlich. — Zur *Analyse der Polysulfide* führt man entweder die Substanz mit ammoniakalischem H_2O_2 in Sulfat über — man löst 0,2—0,3 g in einem Gemisch von 3 ccm absol. A. u. 7 ccm konz. NH_3 u. oxydiert mit einer Mischung von 10 ccm 5%ig. H_2O_2 und 5 ccm konz. NH_3 und entfernt A., NH_3 und überschüssiges H_2O_2 auf dem Wasserbad, während man den Alkaligehalt durch Abrösten einer 2. Substanzprobe im Porzellantiegel oder durch Titration mit $^1/_{10}$-n. S. bestimmt — oder man röstet die Probe bequemer trocken im O-Strom u. fängt die Röstgase in ammoniakalischem H_2O_2 auf; die Wägung des Sulfats ergibt dann den Alkaligehalt, die Fällung der vorgelegten Fl. mitsamt dem aufgelösten Röstprod.

mittels $BaCl_2$ den S. — *Rubidiumtetrasulfid*, $Rb_2S_4 \cdot 2H_2O$; dargestellt nach der für Pentasulfide geltenden Vorschrift bei Anwendung der berechneten S-Mengen; kleine, lehmgelbe, prismatische Kristalle; l. in W. zunächst ohne S-Ausscheidung, wird von organischen Lösungsmitteln nicht wesentlich verändert; beim Entwässern tritt Zers. ein. Bei sehr langsamer Verdunstung von Rb_2S_4-Lsgg. im Exsikkator entstanden bisweilen sehr labile, rote, gelb durchscheinende Nadeln der Zus. Rb_4S_9, der beim Absaugen oder Abpressen in ein feines Kristallpulver von den Eigenschaften des n. $Rb_2S_4 \cdot 2H_2O$ (unter Wasseraufnahme?) übergehen. — *Cäsiumtetrasulfid*, Cs_2S_4; kristallisiert leichter als die Rb-Verb. in rotgelben, wasserfreien, nicht hygroskopischen, einige Zeitlang luftbeständigen Prismen, die ohne S-Abscheidung in W. l., in absol. A. unl., in verd. A. l. sind; diese Lsgg. sind an der Luft beständiger als die rein wss.

Zum thermoanalytischen Nachweis der Tri-, Tetra- und Hexasulfide entwarfen die Vff. die Schmelzpunktsdiagramme zwischen Pentasulfid und Schwefel einerseits, zwischen Disulfid und Pentasulfid, auch Tetrasulfid und Pentasulfid andererseits. Die *Disulfide* stellten sie aus den Pentasulfiden durch S-Entziehung im H-Strome her, indem sie in einem elektrisch geheizten Porzellanrohr die Substanz in einem Porzellantiegel erhitzten, H durchleiteten u. die Temperatur pyrometrisch maſsen. Trotz energischer Erhitzung (bis 810°) geht die Reduktion nicht wesentlich über das Disulfid hinaus (Beweis für die Existenz eines solchen), wobei die anfangs lebergelbe M. dunkelrot wird. Übergieſst man diese intensiv gefärbte M. mit W., so wird sie merkwürdigerweise farblos. Sicher ist, daſs die Lsgg. von Disulfid nicht rotgelb sind. Die Farbe des Disulfids wird stark von einer Beimengung von Trisulfid beeinfluſst. — Bei Darst. des Cäsiumdisulfids bildete sich am App. mehrfach ein hellziegelroter Sulfidbeschlag. Auch die Flüchtigkeit der Sulfide nimmt daher mit wachsendem Molekulargewicht der Alkalimetalle zu. — Die Best. der Erstarrungspunkte, welche zum Teil durch die Best. der Schmelzpunkte kontrolliert wurde, ergab — die technischen und kritischen Einzelheiten, sowie die tabellarische Zusammenstellung sind aus dem Original zu ersehen — folgende Resultate: Für die Rubidiumpolysulfide wurde ein ausgeprägtes Maximum beobachtet für das Pentasulfid, das thermisch der beständigste Körper dieser Reihe ist. Für die Existenz des Tetrasulfids spricht auſser dem Wechsel der eutektischen Horizontalen zwischen 42 und 43% (S) eine mit dem Pentasulfidast einen deutlichen Winkel bildende Kurve. Die Ausbildung eines Maximums ist dadurch verhindert, daſs der Stoff unterhalb seines F. zerfällt. Ein ebensolches verdecktes Maximum findet man für das Trisulfid und Hexasulfid. Zwischen Trisulfid u. Disulfid steigt der Erstarrungspunkt um etwa 200°, zwischen dem ersten und letzten Punkt liegt hier ein Gebiet amorpher Erstarrung; möglicherweise liegt ein ausgezeichneter Punkt in ihm. *Rubidiumhexasulfid* ist durch ein verdecktes Maximum zwischen 53 u. 54% S charakterisiert, unmittelbar hinter ihm hört die Mischbarkeit von Sulfidschmelzen mit S auf, man erhält eine fünfte Horizontale (die erste bei 200° zwischen Di- und Tri-, die 2. bei 148,5° zwischen Tri- und Tetra-, die 3. bei 159,5° zwischen Tetra- und Penta-, die 4. bei 189,8° zwischen Penta- u. Hexasulfid) bei 185°, für den Erstarrungspunkt eines mit S gesättigten Hexasulfids; auch S löst kein Polysulfid mehr auf. In der Cäsiumpolysulfidkurve ist das Hexasulfidmaximum besser ausgebildet, das amorphe Gebiet bei Trisulfid sehr ausgedehnt, so daſs man zu dessen Identifizierung auf den Wechsel der eutektischen Horizontalen 205,5° und 151° angewiesen ist; die Richtung, in der die Kurve möglicherweise zwischen Di- und Trisulfid verläuft, läſst sich aus den pyrometrisch ermittelten Werten über 300° ableiten. Die Sättigung von *Cäsiumhexasulfid* mit S ist bei 43,3% S erreicht. Auch hier findet sich keine Andeutung, daſs auſser den genannten noch andere Polysulfide stabiler Existenz vorhanden sind. — Die Schmelz-

punkte in beiden Sulfidreihen sind in inversem Sinne von der Zus. abhängig, je nachdem es sich um höher oder niedriger molekulare Verbb. handelt. Die Farbe der Polysulfidschmelzen ist in beiden Fällen die gleiche, die Disulfide sind rot, sie vertieft sich vom Trisulfid bis zur gesättigten Hexasulfidlsg. von Gelb über Rot bis auf Braunrot.

Es ist also damit die bisher angenommene Zus. der Alkalimetallpolysulfide bewiesen mit der Ergänzung, daſs die Absättigung mit S erst beim Hexasulfid erreicht wird, und daſs thermostabile S-Verbb. von der Formel M_2S_n, worin n eine gebrochene Zahl bedeutet, unter den gegebenen Bedingungen nicht existieren. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 297—318. 3/3. [9/1.] Göttingen und Clausthal.) BLOCH.

A. Guntz und **H. Bassett** jr., *Über die Bildungswärmen einiger Verbindungen des Calciums*. (Journ. de Chimie Physique **4**. 1—9. 26/2. — C. **1905**. I. 1305.) SACKUR.

P. Rohland, *Über anomale Schmelzpunktsänderungen*. Reines *Aluminium* schmilzt, entgegen der Regelmäſsigkeit, leichter als unreines; der Übergang vom festen in den fl. Aggregatzustand vollzieht sich bei ihm nicht glatt, sondern dem fl. geht ein breiartiger Zustand voraus. Die Erhöhung des F. durch Verunreinigungen kann nach dem Vf. von Beimengung höher schm. Verbb. des Al mit Si, Fe, Pb und Cu herrühren, welche eine Sinterung der inhomogenen M. zur Folge hat. Oder das von der Theorie abweichende Resultat beruht auf der Reaktionsfähigkeit des Al Gasen, selbst indifferenten, Luft etc. gegenüber. — *Aluminiumoxyd* (Tonerde) erhöht den F. von reinem *Kaolin* (der Formel $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). — Die als Fluſsmittel benutzten Oxyde MgO, CaO, Fe_2O_3, K_2O können (bis 10%) der *Kieselsäure* zugesetzt werden, ohne daſs bei einer Temperatur von ca. 1500° ein Einfluſs auf den F. bemerkbar ist. Sobald aber zugleich eine geringe oder gröſsere Menge Tonerde vorhanden ist, wirken die Oxyde in n. Weise ein. — Vf. ist der Ansicht, daſs diesem hier angegebenen Verhalten keine Verletzungen des allgemeinen Hauptgesetzes, sondern noch nicht vollständig bekannte Ursachen zu Grunde liegen. (Technol. Mitt. des Bayr. Gewerbemuseums Nürnberg **1906**. 301—2. 15/3. Stuttgart. Sep.) BLOCH.

William Crookes, *Über die Wirkung des Calciums bei der Entwicklung der Phosphoreszenz einiger seltenen Erden*. Es wurde von verschiedenen Seiten des Vfs. Ansicht bekämpft, die Phosphoreszenz seltener Erden erfahre bisweilen durch ein Vermischen mit Kalkverbb. eine Stärkung, und es wurde die Ansicht vertreten, daſs das Auftreten kräftigen Phosphoreszenzlichtes den in den Kalkverbb. vorhandenen Verunreinigungen zuzuschreiben sei. Vf. zitiert nun zunächst die Literatur über seine Beobachtungen, durch die seine Ansicht gestützt wird. Insbesondere hat er nachgewiesen, daſs die Oxyde gewöhnlich Anlaſs zu einem scharfen Linienspektrum geben, die Sulfate und Phosphate zu mehr oder weniger verwaschenen Banden. Da URBAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1233—34; C. **1905**. II. 19) die Vermutung ausgesprochen hat, daſs das Bandenspektrum im Ultraviolett, das Vf. einem Element „Victorium" zugeschrieben hat, in Wirklichkeit dem Gadolinium angehört, so hat Vf. durch neue Verss. den Nachweis erbracht, daſs die Ansicht, Victorium sei Gadolinium + ein erregendes Agens, unwahrscheinlich ist, weil durch keine Behandlung oder durch keine Vermischung mit Ca reines Gd so starke Vc-Banden lieferte, als das ursprüngliche Präparat des Vf. Auſserdem ist die Vc-Ca-Bande verschieden an Charakter u. Wellenlänge von der Vc-Bande. (Chem. News **93**. 143—44. 30/3.) MEUSSER.

Ernst Lecher, *Thomsoneffekt in Eisen, Kupfer, Silber und Konstantan*. Vf.

mifst den Thomsoneffekt bei verschiedener Temperatur. Die Versuchsanordnung mufs im Original eingesehen werden, ebenso die ausführliche Diskussion der Fehlerquellen. Die Abhängigkeit des Thomsoneffekts von der Temperatur in Fe und Konstantan ist eine Funktion zweiten Grades, für Cu und Ag sind es lineare Funktionen. Die Messungen der minimalen Wärmetönungen bei den hohen Temperaturen sind sehr delikat. (Ann. der Physik [4] **19**. 853—67. 27/3. [29/1.] Prag. Physik. Inst. d. Deutschen Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Walter Trenkle, *Über das magnetische Verhalten von Eisenpulver verschiedener Dichte.* Vf. resümiert: Bei gleicher magnetisierender Kraft ist die Magnetisierung und die Suszeptibilität reinen Eisenpulvers stets gröfser als diejenige einer Mischung von Eisenpulver mit unmagnetisierbarer Substanz. Dementsprechend liegt der magnetische Sättigungswert reinen Eisenpulvers stets höher als der Sättigungswert des verd. Die Magnetisierung des Fe sinkt ceteris paribus mit seiner D.; der magnetische Sättigungswert ist dementsprechend um so kleiner, je geringer seine D. ist. Die zur Erreichung des magnetischen Sättigungswertes nötige magnetisierende Kraft ist für reines Eisenpulver gröfser als für verd. Änderungen in der D. des zu untersuchenden Fe-Materials sind bezüglich ihres Einflusses auf den Verlauf der Magnetisierung wesentlich verschieden und nicht vergleichbar mit Änderungen der Dimensionsverhältnisse. (Ann. der Physik [4] **19**. 692—714. 27/3. [23/1.] Erlangen. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Arthur Michael und **Wightman W. Garner**, *Magnesiumpermanganat als Oxydationsmittel.* Bei der Anwendung von wss. $KMnO_4$-Lsg. als Oxydationsmittel übt das frei werdende Alkali oft einen unerwünschten Einflufs aus. Es ist deshalb vorgeschlagen worden (LOSSEN, LIEBIGs Ann. **201**. 370), durch Zusatz von $MgCl_2$ die B. von KCl und $Mg(OH)_2$ herbeizuführen und so das Alkali unwirksam zu machen. Einen einfacheren Weg würde die Anwendung von *Magnesiumpermanganat* als Oxydationsmittel darstellen. Vff. berichten über (vorläufige) Verss. nach dieser Richtung hin. Magnesiumpermanganat (dargestellt durch Einw. von $MgSO_4$ auf Bariumpermanganat) ist in verschiedenen organischen Lösungsmitteln l. Nur die Lsgg. in Eg. und in Pyridin sind beständig genug, um für Oxydationszwecke verwendet werden zu können. Eine Lsg. von Magnesiumpermanganat in Eg. ist ein äufserst kräftiges Oxydationsmittel. Das gegen oxydierende Agenzien sehr beständige Benzol wird im Kältegemisch zu CO_2 oxydiert. Das Gleiche ist bei den Homologen des Benzols u. den gleichfalls sehr beständigen KW-stoffen mit offener Kette, wie Hexan, der Fall. $KMnO_4$ ist in Eg. fast unl., aber zl. in Essigsäureanhydrid. Das Oxydationsvermögen einer solchen Lsg. ist aber bei weitem geringer, als das einer eisessigsauren Magnesiumpermanganatlsg. Bzl., Toluol, Hexan werden von einer solchen Lsg. in der Kälte kaum angegriffen, und auch Ketone werden nur schwer oxydiert. In Pyridin ist Magnesiumpermanganat bedeutend leichter l., als in Eg., die Pyridinlsg. besitzt aber auffallenderweise nur ein geringes Oxydationsvermögen. A., Aceton, Essigester, die Magnesiumpermanganat gleichfalls lösen, werden bei Ggw. von Pyridin weniger leicht angegriffen, als allein. Eine Lsg. von Magnesiumpermanganat in einem Gemisch aus Eg. und Pyridin ist nicht beständig. (Amer. Chem. J. **35**. 267—71. März. TUFTs Coll. Mass.) ALEXANDER.

H. W. Foote u. **L. H. Levy**, *Die Doppelsalze des Quecksilberchlorids mit den Alkalichloriden und deren Löslichkeit.* FOOTE hat schon früher (Amer. Chem. J. **30**. 339; C. **1903**. II. 1106) nach der von ihm angegebenen Löslichkeitsmethode (Amer. Chem. J. **30**. 330; C. **1903**. II. 1112) die Cäsium-Quecksilberchloriddoppelsalze bestimmt. In der vorliegenden Abhandlung werden die Resultate beschrieben, die

bei Anwendung dieser Methode auf die anderen Alkali-Quecksilberchloriddoppelsalze erhalten wurden.

Kalium-Quecksilberchloride. (**Foote.**) Bei 25° existieren die drei von BONSDORF (Pogg. Ann. **17.** 115) beschriebenen Doppelsalze $2KCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$, $KCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$ und $KCl \cdot 2HgCl_2 \cdot 2H_2O$.

Natrium-Quecksilberchloride. (**Foote.**) Von den beiden von BONSDORF (l. c.) beschriebenen Doppelsalzen, $2NaCl \cdot HgCl_2$ und $NaCl \cdot HgCl_2 \cdot 2H_2O$, konnte das erstere weder bei 25°, noch bei 10,3° aufgefunden werden, dagegen wurde die Existenz des letzteren Salzes bei beiden Temperaturen sichergestellt.

Rubidium-Quecksilberchloride. (**Foote und Levy.**) Von GODEFFROY (Arch. der Pharm. [3] **12.** 47) sind die Doppelsalze $2RbCl \cdot HgCl_2$, $2RbCl \cdot HgCl_2 \cdot 2H_2O$ und $RbCl \cdot HgCl_2$ beschrieben worden. Keines dieser Salze konnte bei 25° aufgefunden werden, dagegen existieren 5 abweichend zusammengesetzte Doppelsalze. Die Formeln derselben sind: 1. $RbCl \cdot 5HgCl_2$, 2. $RbCl \cdot 4HgCl_2 \cdot H_2O$, 3. $RbCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$, 4. $3RbCl \cdot 2HgCl_2 \cdot 2H_2O$, 5. $2RbCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$. Das Salz $2RbCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$ ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig und bildet große, gut ausgebildete Kristalle. (Amer. Chem. J. **35.** 236—46. März. 1906. [Nov. 1905.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD-Lab.) ALEXANDER.

Gilbert Newton Lewis, *Silberoxyd und Silbersuboxyd.* Um das bisher immer noch nicht mit genügender Sicherheit bekannte *Potential des Sauerstoffs* festzulegen, bestimmt Vf. den Zersetzungsdruck des *Silberoxyds* bei 25°. LE CHATELIER hat zuerst die Reversibilität der Reaktion $2Ag_2O \rightleftharpoons 4Ag + O_2$ erkannt (Z. f. physik. Ch. **1.** 516; C. **87.** 1336). GUNTZ hat dann (C. r. d. l'Acad. des sciences **128.** 996) die Existenz eines *Silbersuboxyds*, Ag_4O, angenommen. Doch scheinen seine Gründe nicht stichhaltig zu sein. Die Aufgabe des Vfs. zerfällt daher in 2 Teile, 1. in die Messung der Dissociationsdrucke des Silberoxyds bei verschiedenen Temperaturen, und 2. in den Beweis, daß diese Drucke wirklich den Gleichgewichten zwischen Ag, Ag_2O und O_2 entsprechen. Bei 325° wurde in einem Thermostaten von geschm. KNO_3 u. $NaNO_3$ nach mehreren Tagen von beiden Seiten der Gleichgewichtsdruck von 32 Atmosphären erreicht. Bei 302° (Diphenylamindampf) wurden 20,5 und bei 445° (S-Dampf) 207 Atmosphären als Gleichgewichtsdrucke gefunden. Bei jeder Temperatur mußte eine geeignete manometrische Methode ausgearbeitet werden, die kurz nicht wiederzugeben sind.

Nach der Phasenregel können im Gleichgewicht nur zwei feste Phasen nebeneinander bestehen. Da als eine derselben sicher metallisches Ag nachgewiesen wurde, so kann die andere entweder aus Ag_2O oder aus Ag_4O bestehen. Würde der gemessene Gleichgewichtsdruck dem Übergange von Ag_4O in Ag entsprechen, so müßte man durch Erhitzen einer großen Menge von Ag_2O im geschlossenen Gefäß Drucke erzielen können, die diesen Gleichgewichtsdruck weit übertreffen. Mehrfache Verss. zeigten, daß dies jedoch unmöglich ist, mithin ist bewiesen, daß der gemessene Gleichgewichtsdruck dem Übergange von Ag_2O in Ag entspricht. Außerdem zeigte die direkte Analyse des beim Gleichgewicht gebildeten festen Gemenges, daß es zum größten Teil aus Ag_2O besteht.

Um aus den ausgeführten Messungen den Gleichgewichtsdruck des Ag_2O bei 25° berechnen zu können, muß man sich zunächst vergewissern, daß das bei 25° beständige Ag_2O nicht eine allotrope Modifikation des bei höherer Temperatur beständige ist. Diese Möglichkeit kann ausgeschlossen werden, wenn die nach der VAN'T HOFFschen Formel für höhere Temperaturen aus den Dissociationsdrucken berechnete Dissociationswärme gleich der bei gewöhnlicher Temperatur bestimmten Verbrennungswärme des Ag ist. Die Berechnung ergibt für Zimmertemperatur abzüglich der äußeren Arbeit 64 OSTWALDsche Kalorien. Die experimentellen Bestst.

früherer Forscher, die auf verschiedenen indirekten Wegen vorgenommen wurden liefern Werte zwischen 56 und 69 Kal. Da das Mittel aus ihnen vorzüglich mit dem berechneten Werte übereinstimmt, ist die Existenz eines Umwandlungspunktes des Ag_2O zwischen Zimmertemperatur und 445° äufserst unwahrscheinlich. Mit Hilfe des Wertes 64 Kal. kann nun der Dissociationsdruck des Ag_2O bei 25° zu $5 \cdot 10^{-4}$ Atmosphären berechnet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 139—58. Febr. 1906. [18/12. 1905.] Lab. of Phys. Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.) SACKUR.

Gilbert Newton Lewis, *Potential der Sauerstoffelektrode.* Für die elektromotorische Kraft der Knallgaskette finden sich in der Literatur Angaben, die zwischen 1,07 und 1,12 Volt schwanken. Von diesen Werten mufs der höchste als der dem richtigen am nächsten stehende betrachtet werden, weil jede mögliche Fehlerquelle den richtigen Wert erniedrigen müfste. Als obere Grenze ist die Zahl 1,28 Volt, die niedrigste von COEHN u. OSAKA gefundene Entladungsspannung des O_2 (Z. f. anorg. Ch. **34**. 86; C. **1903** I. 611), angesehen worden. Möglicherweise sind die direkt gefundenen Werte zu niedrig, weil sie nicht der freien Energie der Wasserbildung, sondern der B. von H_2O_2 entsprechen. Man könnte die EMK. der Wasserbildung unmittelbar bestimmen, wenn man sie durch den Zusatz eines geeigneten Katalysators beschleunigte, doch haben entsprechende Resultate bis jetzt noch zu keinem Resultat geführt. Doch kann man das O_2-Potential mit Hilfe der im Vorstehenden referierten Best. des Dissociationsdruckes des Ag-Oxyds genügend genau berechnen. Einer Kette Ag | gesättigte Lsg. von Ag_2O | O_2-Elektrode mufs bei 25° die EMK. Null geben, wenn die Sauerstoffelektrode unter dem Partialdruck $5 \cdot 10^{-4}$ Atmosphäre steht. Beträgt dieser Atmosphärendruck, so mufs sie den Wert $E = \frac{0,0590}{4} \log \frac{1}{5 \cdot 10^{-4}} = 0,049$ Volt besitzen. Dieser Wert ist auf 2—3 Millivolt genau. Die Löslichkeit des Ag_2O beträgt nach BÖTTGER $1,4 \cdot 10^{-4}$-n. (Z. f. physik. Ch. **46**. 521; C. **1904**. I. 777). Es ist daher die Kette Ag | $Ag^{\cdot}$ $1,4 \cdot 10^{-4}$-n. OH' $1,4 \cdot 10^{-4}$-n. | O_2 (1 Atm.) = 0,049 Volt, ferner Ag | $Ag^{\cdot}$ $1,4 \cdot 10^{-4}$ | $Ag^{\cdot}$ 1-n. | Ag $= 0,059 \log \frac{1}{1,4 \cdot 10^{-4}} = 0,227$ Volt, mithin Ag | $Ag^{\cdot}$ 1-n. | OH' 1-n. | O_2 (1 Atm.) $= -2 \cdot 0,227 + 0,049 = -0,405$ Volt.

Hierdurch ist das Sauerstoffpotential auf das Silberpotential reduziert. Dieses wurde daher neu bestimmt, und zwar mit Elektroden aus fein verteiltem Ag, dargestellt durch Erhitzen von Ag_2O auf Pt-Draht. Diese Elektroden waren um etwa 0,01 Volt positiver als elektrolytisch mit Ag überzogene, u. diese Potentialdifferenz blieb mehr als einen Moment bestehen. Die endgültigen Messungen wurden mit diesen neuen Elektroden und Ketten von der Form Ag | $AgNO_3$ $^1/_{10}$-n. KNO_3 $^1/_{10}$-n. KCl $^1/_{10}$-n. HgCl | Hg ausgeführt. Der Temperaturkoeffizient beträgt zwischen 0 u. 30° —0,00122, die EMK. bei 25° —0,397 Volt. Die Differenz der Dezinormalelektrode mit der Normalelektrode beträgt 0,054 Volt; ist $AgNO_3$ in 0,1-n. Lsg. zu 81% dissociiert, so berechnet sich daraus das Potential Ag | $Ag^{\cdot}$ 1-n. = —0,515 Volt gegen die Normalelektrode, also das O_2-Potential in 1-n. $OH^{\cdot}$-Lsg. = —0,110 Volt. Das Potential der Kette O_2 | OH' 1-n. | $H^{\cdot}$ 1-n. | H_2 ist demnach = —0,110 0,283 = —0,393 Volt. Ist $1,1 \cdot 10^{-14}$ die Dissociationskonstante des W., so wird die EMK. der Knallgaskette H_2 (1 Atm.) $H^{\cdot}$ 1-n. | O_2 (1 Atm.) = +1,217 Volt. Dieser Wert ist 0,1 Volt höher als der höchste bis jetzt direkt beobachtete; die durch die Berechnung hineingekommene Unsicherheit wird jedoch kaum mehr als 0,01 Volt betragen. Schliefslich wird das „absolute" Potential des Sauerstoffs O_2 (1 Atm.) | OH' 1-n. zu $-0,674 + 0,00079$ ($t = 25°$) angegeben. Der berechnete Wert 1,217 Volt steht in auffallender Übereinstimmung mit dem von NERNST und

v. WARTENBERG aus der Wasserdampfdissociation berechneten Werte 1,23 Volt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 158—71. Febr. 1906. [18/12. 1905.] Lab. of Physic. Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.) SACKUR.

Henri Moissan, *Über die Destillation des Titans und die Temperatur der Sonne.* (Vgl. S. 645 u. 992.) In der l. c. angegebenen Weise hat Vf. auch die Dest. des Titans studiert. 500 g Titan, welches 3,2°/₀ Kohlenstoff enthielt, entwickelt unter dem Einfluſs eines Stromes von 500 Amp. u. 110 Volt erst von der vierten Minute an Dämpfe; nach 5 Minuten waren nur 9, ein anderes Mal 11 g, nach 6 Minuten 17 g abdestilliert. Bei Anwendung eines Stromes von 1000 Amp. und 55 Volt destillierten von 300 g Titan 110 g ab. Die Oberfläche des geschmolzenen Titans war bedeckt von geschmolzenem Kalk u. Carbid; in der Umgebung der Schmelze befand sich Titannitrid, Titansäure und in der Nähe der Ofenöffnung auch Titanoxydul. Trotz seines hohen Kp. läſst sich das Titan dennoch, wie das Fe, U, Mo und W, regelrecht destillieren. Das destillierte Titan zeigt die gleichen Eigenschaften wie das geschmolzene.

Da alle einfachen und zusammengesetzten Körper der Erdoberfläche mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens vergast werden können, und die Höchsttemperatur des letzteren nach VIOLLE annähernd 3500° beträgt, so dürfte demnach die Temperatur der Sonne 3500° nicht übersteigen. Indessen sind die Verss. des Vfs. unter Atmosphärendruck ausgeführt worden. Höhere Drucke werden natürlich die Kpp. der verschiedenen Körper beeinflussen, jedoch werden diese Temperaturen die früher angegebenen, viel zu hohen Werte längst nicht erreichen, sondern wahrscheinlich zwischen der WILSONschen Zahl 6590° und dem von VIOLLE aufgestellten Wert, 2000—3000°, vermutlich in der Nähe des letzteren liegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 673—77. [19/3.*].) DÜSTERBEHN.

K. Lossew, *Über die Legierungen des Nickels mit Antimon.* Vf. hat nach thermometrischen Messungen ein vollständiges Zustandsdiagramm ausgearbeitet. Die experimentellen Resultate sind unter Angabe von Korrekturen für die Verflüchtigung von Sb bis 47°/₀ in Tabellen des Originals mitgeteilt. Die F.-Kurve zeigt zwei Maxima, bei *D* entsprechend 32,83 Gewichts-°/₀ Ni (Verb. NiSb) 1158°, und bei *F* entsprechend 54,97 Gewichts-°/₀ Ni 1170° (Verb. Ni_5Sb_2). NiSb ist kupferrot, hart und spröde, ll. in HNO_3, nicht in anderen Lösungsmitteln. Ni_5Sb_2 ist noch härter, nicht so spröde, läſst sich aber ebenfalls leicht pulverisieren, ist weniger leicht in HNO_3 l. Die Kristalle dieser Verb. erfahren eine an den Abkühlungskurven erkennbare Umwandlung. Vom F. des reinen Sb wird die Temperatur des Beginns der Kristallisation auf der Kurve *A B* zunächst um ca. 19° erniedrigt. *B* liegt bei 611° zwischen 2—3°/₀ (Gewichts-°/₀, wie immer) Ni. Bei 3°/₀ Ni treten auf den Schliffen des gelben Eutektikums weiſse, glänzende Nadeln auf, die der neuen Verb. auf der Kurve *B C* eigen sind. *C* liegt sehr nahe an *B*. Von 4°/₀ Ni zeigen die Abkühlungskurven 2 Haltepunkte, deren zweiter mit beträchtlicher Unterkühlung verbunden ist. Auf den Schliffen zwischen 3 und 32,83°/₀ sind die Strukturelemente zu erkennen, gelbe Kristalle, die durch HNO_3 blau werden und mit einer weiſsen Schicht umhüllt sind, schlieſslich eine graue M. von eutektischer Struktur. Es wird infolge der Umhüllung die Best. der Formel der bei 612° gebildeten Verb. sehr erschwert, sie hat jedenfalls die Zus. Ni_4Sb_5. Verb. NiSb vermag im kristallisierten Zustand kein Ni aufzunehmen, bildet aber eine Reihe nickelreicherer Mischkristalle bis zum gesättigten *d* mit 40°/₀ Ni bei 1072°. Bei 47—60°/₀ Ni besteht ein Eutektikum lamellarer Struktur. Dann steigt die Temperatur wieder bis 54,97°/₀ Ni, dem F. der Verb. Ni_5Sb_2, die auf dem Schliff als abgerundete Kristalle mit braunem Streifen erscheint. Sie scheint etwas überschüssiges Ni aufzulösen. Von *F* bis *G*

kristallisieren Mischkristalle, ebenso von *G* bis *H*. Die Konzentration des gesättigten Mischkristalls ist 92,5% Ni. Da die Zeitdauer der Haltepunkte bei 677° einerseits bei 57%, andererseits bei 92,5% = 0 wird, so hat sich die Verb. Ni_4Sb bei 677° gebildet nach:

Ni_4Sb (unterhalb 677° stabil) ⇌ gesättigter Mischkristall *f* [2,209 Ni + 0,815 Sb] + gesättigter Mischkristall *h* [1,791 Ni + 0,185 Sb].

Die Umkehrung der Rk. kann experimentell verfolgt werden. Legierungen von 100—57% Ni sind magnetisierbar. Die magnetische Permeabilität nimmt bis 70% stark ab, ist bei 57% fast verschwunden. Über den Zusammenhang zwischen Magnetisierbarkeit, Zus. und Temperatur vgl. das Original. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 58—71. 3/3. [16/2.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) MEUSSER.

G. Grube, *Über die Legierungen des Magnesiums mit Kadmium, Zink, Wismut, Antimon.* (Vgl. Z. f. anorg. Ch. **45**. 225; C. **1905**. II. 110 u. Z. f. anorg. Ch. **46**. 76; C. **1905**. II. 747 über andere Mg-Legierungen.) I. Mg-Cd-Legierungen. Während BOUDOUARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1431; C. **1902**. I. 399) die Existenz dreier Mg-Cd-Verbb. aus seinen Verss. gefolgert hatte, stellt Vf. fest, daſs nur eine einzige existiere. Die Kurve des Beginns der Kristallisation besteht aus 2 Ästen, *AB* und *BC*. Der Knick bei *B* ist sehr undeutlich ausgeprägt. Die Kurven des Beginns u. des Endes der Kristallisation schneiden sich im Punkte *B*. Die Temperaturen des Beginns und Endes der Umwandlungen der Legierungen des Cd von 70—90% Cd haben den gemeinsamen Schnittpunkt *F*. Die dem Punkte *B* entsprechende Verb. enthält 82,19% u. entspricht der Verb. CdMg. Bis 20% Cd erscheinen die Schliffe homogen, dann treten schwarze Kristalle auf, ausschlieſslich bei *B*, und verschwinden wieder bei 95% Cd. Die Struktur der Legierung mit 55% Cd wurde homogen, wenn die Geschwindigkeit der Abkühlung sehr stark verlangsamt wurde. Die Verb. CdMg ist von grauweiſser Farbe, bedeckt sich an feuchter Luft mit Oxydschicht, zers. W. Die Legierungen werden mit zunehmendem Cd-Gehalt immer weicher.

II. Mg-Zn-Legierungen. BOUDOUARD hatte hier zwei Verbb. beobachtet. Vf. stellte die Legierungen bei 700° dar u. nahm die Abkühlungskurven zwischen 650—250° auf. Die Schmelzkurve besteht aus den Ästen *AB* (vom F. Zn 419° bis *B* 368° 3,2% Zn), *BCD*, *DE*. *BCD* und *ED* schneiden sich im eutektischen Punkt *D* bei 48,3% Mg und 344°. Zwischen Zn und Mg besteht nur eine Verb., nämlich Zn_2Mg (15,68% Mg), 595°. Die von BOUDOUARD angenommene Verb. $ZnMg_4$ existiert nicht. Legierungen mit primär ausgeschiedenem Mg zeigen mit wachsendem Zn-Gehalt wachsende Brüchigkeit. Legierungen mit 40—50% Zn zerbrechen leicht, die Legierungen mit primär kristallisiertem Zn haben muscheligen Bruch und sind silberweiſs. Zn_2Mg ist sehr ähnlich der Verb. Al_3Mg_4, beständiger als Mg oder Zn, weiſs und hart, aber sehr brüchig.

III. Mg-Bi-Legierungen. Die Kurve besteht aus den Ästen *AB* u. *BCD*. Der Schnittpunkt beider *B* entspricht der Konzentration 65% Bi, die eutektische Temperatur ist 552°. Das Maximum des Astes *BCD*, 715°, entspricht der Verb. Bi_2Mg_3. Mischkristalle zwischen Bi_2Mg_3 und Mg existieren nicht. Die Löslichkeit von Bi_2Mg in Mg ist äuſserst gering. Zur Darst. der Verb. erhitzt man entsprechende Mengen der Komponenten bei 800° im H_2-Strom unter gutem Rühren. Die B. der Verb. ist mit bedeutender Wärmetönung verknüpft. Die Verb. ist stahlgrau, grobkristallinisch, oxydiert sich leicht an feuchter Luft zu einem schwarzen Pulver.

IV. Mg-Sb-Legierungen. Mg und Sb bilden nur eine Verb. Sb_2Mg_3, und ihre Schmelzkurve ist der Schmelzkurve der Bi-Mg-Verb. sehr ähnlich. Eine voll-

kommene Mischung tritt erst bei 900° ein, Legierungen, die nicht so hoch erhitzt werden, bilden 2 Schichten. Bei 900° erfolgt die B. quantitativ in kurzer Zeit, während die Temperatur um 300—400° steigt. Vom F. des Mg (650,9°) fällt die Schmelzkurve geradlinig bis *B* bei 627°, dem eutektischen Punkt für Mg u. Sb_2Mg_3. Dann steigt die Kurve zum Maximum *C*, das der Verb. Sb_2Mg_3 mit 76,69% Sb entspricht. Mischkristalle sind nicht vorhanden. Die Verb. besteht aus stahlgrauen Nadeln, läfst sich mit der Hand zerbröckeln u. zerfällt unter B. eines grauschwarzen Oxydpulvers an der Luft. Legierungen zwischen 0 u. 49,5% Sb enthielten primär ausgeschiedenes Mg, Legierungen von 76,69—95,0% bestehen aus primär kristallisierter Verb. Sb_2Mg_3 und sekundär gebildetem Eutektikum *D*, 594°. Dieses zeigt lamellare Struktur. Die Legierungen von 0—49,5% Sb werden mit wachsendem Sb spröder, lassen sich sägen und feilen. Legierungen mit 49,5—95% Sb sind spröde und brüchig. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 72—92. 31/3. [16/2.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Charles Moureu, *Molekulare Refraktion und Dispersion der Acetylenverbindungen.* (Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris siehe S. 129 u. 817.) Nachzutragen ist folgendes. Die Erhöhung der Refraktion, bezw. Dispersion der Acetylenbindung über den Normalwert 2,319, bezw. 0,168 (für die D-Linie) hinaus wird mit EM., bezw. EDsp., die Molekulardispersion mit Dsp. bezeichnet. — *Önanthyliden*, $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot C:CH$, durch Zers. der Amylpropiolsäure bei 190°, Kp. 99°, $D^{12,6}{}_4$. 0,7384, $n_D{}^{12,6}$ = 1,41356, Mol.-Refr. = 32,457, Refr. der Acetylenbindung = 2,338, Dsp. = 0,890, Dispersion der Acetylenbindung = 0,185. — *Capryliden*, $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot C:CH$, durch Zers. der Hexylpropiolsäure bei 200°, Kp. 124—125°, $D^{12,5}{}_4$. 0,7530, $n_D{}^{12,5}$ = 1,42075, Mol.-Refr. = 37,023, Refr. der Acetylenbindung = 2,301, Dsp. = 0,968, Dispersion der Acetylenbindung = 0,152. — *Phenylacetylen*, $C_6H_5\cdot C:CH$, Kp. 141—142°, $D^{12,5}{}_4$. 0,9371, $n_D{}^{12,5}$ = 1,5524, Mol.-Refr. = 34,80, Dsp. = 2,699, EM. = 1,046, EDsp. = 1,934. — *Butylenphenylacetylen*, $C_6H_5\cdot C:C\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$, durch Abspaltung von W. aus dem durch Einw. von CH_3MgJ auf Propionylphenylacetylen entstehenden Alkohol $C_6H_5\cdot C:C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$; Kp_{15}. 113—115°, $D^{18}{}_4$. 0,9301, $n_D{}^{18}$ = 1,58281, Mol.-Refr. = 56,04, Dsp. = 3,284, EM. = 4,269, EDsp. = 2,124. — *Diphenyldiacetylen*, $C_6H_5\cdot C:C\cdot C:C\cdot C_6H_5$, durch Einw. von trocknem O auf Phenylacetylenmagnesiumbromid, F. 87°, EM. = 12,856 (1,1824 g gel. in 8,4126 g Bzl.). EM. einer Lsg. von 3,4349 g Phenylacetylen in 6,6635 g Bzl. = 1,181.

Chloralönanthyliden, $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot C:C\cdot CHOH\cdot CCl_3$, $Kp_{11,5}$. 140—141°, $D^{9,0}{}_4$. 1,2342, $n_D{}^{9,0}$ = 1,5000, Mol.-Refr. = 58,02, Dsp. = 1,491, EM. = 0,021, EDsp. = —0,115. — *Chloralphenylacetylen*, $C_6H_5\cdot C:C\cdot CHOH\cdot CCl_3$, Kp_{15}. 176—176,5°, $D^{9,5}{}_4$. 1,3541, $n_D{}^{9,5}$ = 1,5917, Mol.-Refr. = 62,325, Dsp. = 2,698, EM. = 3,003, EDsp. = 1,272. — *Acetaldehydphenylacetylen*, $C_6H_5\cdot C:C\cdot CHOH\cdot CH_3$, aus Phenylpropiolaldehyd und CH_3MgJ, Kp_{13}. 128—129°, $D^{12,6}{}_4$. 1,0363, $n_D{}^{12,6}$ = 1,57305, Mol.-Refr. = 46,427, Dsp. = 2,401, EM. = 1,946, EDsp. = 1,395. — *Propionaldehydphenylacetylen*, $C_6H_5\cdot C:C\cdot CHOH\cdot C_2H_5$, aus Phenylpropiolaldehyd und C_2H_5MgBr, Kp_{13}. 141—143°, $D^{13}{}_4$. 1,0138, $n_D{}^{13}$ = 1,56333, Mol.-Refr. = 51,281, Dsp. = 2,559, EM. = 2,197, EDsp. = 1,442. — *Benzaldehydphenylacetylen*, $C_6H_5\cdot C:C\cdot CHOH\cdot C_6H_5$, Kp_{13}. 207—208°, $D^{17,5}{}_4$. 1,0965, $n_D{}^{17,5}$ = 1,6173, Mol.-Refr. = 66,402, EM. = 2,193.

Phenylpropiolaldehyd, $C_6H_5\cdot C:C\cdot CHO$, Kp_{13}. 111,5—112°, $D^{12,6}{}_4$. 1,0680, $n_D{}^{12,6}$ = 1,60785, Mol.-Refr. = 42,077, Dsp. = 2,862, EM. = 3,535, EDsp. = 1,972.

Amylpropiolacetal, $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot C:C\cdot CH(OC_2H_5)_2$, $Kp_{14,5}$. 115—115,5°, $D^{9,5}{}_4$. 0,8858, $n_D{}^{9,5}$ = 1,44210, Mol.-Refr. = 59,153, Dsp. = 1,536, EM. = 0,334, EDsp. = 0,084. — *Hexylpropiolacetal*, $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot C:C\cdot CH(OC_2H_5)_2$, Kp_{12}. 125—126°, $D^{12,1}{}_4$. 0,8808, $n_D{}^{12,1}$ = 1,4424, Mol.-Refr. = 63,74, Dsp. = 1,653, EM. = 0,321, EDsp. = 0,090. — *Phenylpropiolacetal*, $C_6H_5\cdot C:C\cdot CH(OC_2H_5)_2$, Kp_{14}. 144—145°, $D^{13}{}_4$. 0,9940, $n_D{}^{13}$ = 1,52216, Mol.-Refr. = 62,605, Dsp. = 2,628, EM. = 2,476, EDsp. = 1,284. — *Diacetal*, $(OC_2H_5)_2CH\cdot C:C\cdot CH(OC_2H_5)_2$, F. gegen 20°, Kp_{13}. 127—127,5°, $D^{26}{}_4$. 0,9529, $n_D{}^{26}$ = 1,43276, Mol.-Refr. = 62,671, Dsp. = 1,803, EM. = 0,486, EDsp. = 0,327.

Amylpropiolsäure, $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot C:C\cdot COOH$, F. +2 bis +5°, Kp_{19}. 148—149°, $D^{12,6}{}_4$. 0,9623, $n_D{}^{12,6}$ = 1,46335, Mol.-Refr. = 40,097, Dsp. = 1,189, EM. = 1,350, EDsp. = 0,172. — *Hexylpropiolsäure*, $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot C:C\cdot COOH$, F. gegen 8°, Kp_{19}. 158—160°, $D^{12,5}{}_4$. 0,9525, $n_D{}^{12,5}$ = 1,46429, Mol.-Refr. = 44,639, Dsp. = 1,304, EM. = 1,281, EDsp. = 0,287. — *Phenylpropiolsäure*, $C_6H_5\cdot C:C\cdot COOH$, F. 136°, EM. = 2,973 (2,7815 g gel. in 15,1573 g Phenylpropiolsäureäthylester), = 4,677 (1,4830 g gel. in 6,5770 g 96%ig. A.), = 5,196 (1,1760 g gel. in 7,9020 g Aceton). EM. einer Lsg. von 2,3012 g Phenylacetylen in 5,4545 g Aceton = 1,923, EDsp. = 1,19. — *o-Nitrophenylpropiolsäure*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot COOH$, EM. = 3,863 (1,1858 g gel. in 17,1105 g A.).

Amylpropiolsäuremethylester, Kp_{16}. 111°. $D^{12,8}{}_4$. 0,9335, $n_D{}^{12,8}$ = 1,45092, Mol.-Refr. = 44,409, Dsp. = 1,343, EM. = 0,897, EDsp. = 0,221. — *Amylpropiolsäureäthylester*, Kp_{16}. 115—115,5°, $D^{11,5}{}_4$. 0,9207, $n_D{}^{11,5}$ = 1,45142, Mol.-Refr. = 49,166, Dsp. = 1,502, EM. = 1,051, EDsp. = 0,270. — *Hexylpropiolsäuremethylester*, Kp_{20}. 121°, $D^{12,5}{}_4$. 0,9238, $n_D{}^{12,5}$ = 1,45182, Mol.-Refr. = 49,04, Dsp. = 1,635, EM. = 0,925, EDsp. = 0,222. — *Hexylpropiolsäureäthylester*, Kp_{12}. 121—122°, $D^{11,6}{}_4$. 0,9154, $n_D{}^{11,6}$ = 1,45227, Mol.-Refr. = 53,661, Dsp. = 1,538, EM. = 0,943, EDsp. = 0,204. — *Phenylpropiolsäuremethylester*, F. 25—26°, Kp_{16}. 132—133°, $D^{30,5}{}_4$. 1,0768, $n_D{}^{30,5}$ = 1,56006, Mol.-Refr. = 48,047, Dsp. = 2,919, EM. = 3,219, EDsp. = 1,905. — *Phenylpropiolsäureäthylester*, Kp_{13}. 144°, $D^{13}{}_4$. 1,0632, $n_D{}^{13}$ = 1,5566, Mol.-Refr. = 52,65, Dsp. = 3,070, EM. = 3,219, EDsp. = 1,946.

Amylpropiolsäurenitril (S. 651), Mol.-Refr. = 38,610, Dsp. = 1,242, EM. = 1,666, EDsp. = 0,282. — *Hexylpropiolsäurenitril* (S. 651), Mol.-Refr. = 43,237, Dsp. = 1,330, EM. = 1,690, EDsp. = 0,259. — *Phenylpropiolsäurenitril* (S. 651), Mol.-Refr. = 42,385, Dsp. = 2,521, EM. = 4,125, EDsp. = 1,672.

Hexylpropiolsäureamid (S. 651), EM. = 1,623 (0,8695 g gel. in 6,3238 g Aceton). — *Phenylpropiolsäureamid* (S. 651), EM. = 3,913 (1,1669 g gel. in 6,9156 g Aceton). (Ann. Chim. Phys. [8] **7**. 536—67. April.) DÜSTERBEHN.

Boris Menschutkin, *Über der Ätherate des Brom- u. Jodmagnesiums.* I. Abhandlung. *Über die Diätherate des Brom- und Jodmagnesiums.* (Z. f. anorg. Ch. **49**. 34—45. — C. **1903**. II. 1237.) MEUSSER.

Walther Dilthey, *Über Siliconium-, Boronium- u. Titanoniumsalze.* „*Oniumsalze*" werden solche Verbb. höherer Ordnung genannt, in welchen ein Metalloid als Centralatom der positiven Salzkomponente fungiert. Diese Verbb. zerfallen in zwei große Klassen, nämlich: 1. solche der N-, O-, Halogengruppe, 2. der Kohlenstoff- u. Borgruppe, die man als Substitutionssalze im Gegensatz zu den Additions- oder Anlagerungssalzen der ersten Gruppe bezeichnen kann. Im folgenden sind besonders die Salze der zweiten Gruppe berücksicht (vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 569; C. **1905**. I. 821 u. LIEBIGs Ann. **322**. 280; C. **1902**. II. 427).

B. der neuen Oniumsalze. $SiCl_4$ reagiert ebenso wie $TiCl_4$ und BCl_3 mit 1,3-Diketonen so, daß alles Cl bis auf 1 ersetzt wird (vgl. z. B. Ber. Dtsch. chem.

Ges. **37**. 588; C. **1904**. I. 867 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3207; C. **1903**. II. 1057). Die Rk. ist allgemein für 1,3-Diketone, die Neigung haben, in die Enolform überzugehen, und tritt um so leichter ein, je beständiger diese Form ist. Die Salznatur der Verbb. ist erkennbar an der B. von Additionsverb. wie [Acetylaceton$_3$Si]$FeCl_4$, an der Abspaltbarkeit des Cl durch $AgNO_3$ in alkoh. Lsg., an kryoskopischen Messungen. Die 1,3-Diketone können also den Metalloiden Si, B, Ti basische Eigenschaften verleihen. Die Nomenklatur für derartige Verbb. ist „Oniumsalze", u. der Vf. bezeichnet z. B. (Acetylaceton = Ac) [Ac_3Si]Cl als *Acetylacetonylsiliconiumchlorid*. Bezüglich der Konstitution entscheidet sich Vf. dafür, dafs in den vorliegenden Verbb. die 1,3-Diketone mittels O an das Metalloid gebunden sind, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO:CH(CH_3)\cdot O \diagdown \quad \diagup O\cdot(CH_3)CH:CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO:CH(CH_3)\cdot O\cdot SiX \end{array}.$$

Diese Formel stellt die Verbb. nahe den Kieselsäureestern, aber sie verhalten sich doch durchaus anders, z. B. kann das Halogen nicht durch Alkylreste ersetzt werden und hat Salzcharakter angenommen. Um dies zum Ausdruck zu bringen, erscheint eine Formulierung, wie sie von WERNER für Hexamminmetallsalze vorgeschlagen worden ist, wegen des ähnlichen Verhaltens beider Verbb. sehr geeignet, indem dem Si[Ti] die Koordinationszahl 6 beizulegen ist. Siliconium- u. Boroniumsalze sind einander sehr ähnlich. Titanoniumverbb. sind abweichend gelbrot und weniger zur Oniumsalzbildung geneigt, weniger beständig und nähern sich den Zinnchloridacetylacetonaten.

Experimentelles. 1. Siliconiumsalze. Zum Teil gemeinschaftlich mit **Eduardoff** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 923; C. **1903**. I. 1025). Zn-Salz, [Ac_3Si]$ZnCl_3$, weifse Nädelchen, die sich gegen 240° bräunen. — *Ac-Siliconiumjodid*, [Ac_3Si]J, gelblichweifse Nadeln. — *Ac-Siliconiumperjodid*, [Ac_3Si]J_3, violette Nädelchen. — *Pikrat*, gelbe Nadeln. — *Methylacetylacetonyl-*(Metac.)*-siliconiumchlorid-Eisenchloriddoppelsalz*, [$Metac_3$Si]$FeCl_4$, grüngelbe, spitze Blättchen mit F. 210°. — Goldsalz, [$Metac_3$Si]$AuCl_4$, goldgelbe Nadeln; F. 206°. — Pt-Salz, [$Metac_3$Si]$PtCl_6$, gelbe, sich bei 280° schwärzende Nadeln. — Zn-Salz, [$Metac_3$Si]$ZnCl_3$, aus den Komponenten in Eg.-Lsgg. weifse Kristalle, F. 220°. — $SiCl_4$ und Äthylaceton-(Ätac.). *Fe-Salz*, [$Ätac_3$Si]$FeCl_4$, gelbe Nädelchen, F. 157°. — Au-Salz, [$Ätac_3$Si]$AuCl_4$, F. 148°, l. in Chlf. — Pt-Salz, [$Ätac_3$Si]$PtCl_6$, orange Prismen, ohne F. bis 300°. — Perjodid, [$Ätac_3$Si]J_3, durch Vermischen der Chlf.-Lsg. des Jodids mit verd. Eg.-J-Lsg. — $SiCl_4$ und Benzoylaceton (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1595; C. **1903**. II. 30). Aus dem früher beschriebenen Fe-Salz mit F. 173° konnten orangegelbe Prismen, aus dem mit F. 188° warzenförmige, orangegelbe Kristalle des Pt-Salzes erhalten werden. — Über $SiCl_4$ + Dibenzoylmethan (Dibenz) wurde schon früher berichtet. Mol.-Gew. in Eg. = 360—373,1 (732,9 berechnet). Zn-Salz, [$Dibenz_3$Si]$ZnCl_4$, aus h. Eg. weifse Nadeln. — Sn-Tetrachloriddoppelsalz, [$Dibenz_3$Si]$_2Sn_2Cl_6$, aus Chlf.-Lsg. des Chlorids mit einer solchen von $^1/_2$ Mol.-Gew. $SnCl_4$ feine Kriställchen, l. in Äthylenbromid; F. 305°. — [$Dibenz_3$Si]$_2SnCl_6$ aus dem vorigen durch wss. Na_2CO_3-Lsg. — [$Dibenz_3$Si]$SnCl_5$ aus dem vorigen in Chlf. und $SnCl_4$ bis zur Lsg., geht in die vorige Verb. in Chlf.-Eg. wieder über. — $SbCl_5$-Doppelsalz. [$Dibenz_3$]$SbCl_6$, gelbliche, in Chlf. ll. Kristalle. — Über $SiCl_4$ u. Acetessigester vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1833; C. **1903**. II. 191.

Silicochloroform und Acetylaceton gemeinschaftlich mit **Eduardoff**. Aus Lsgg. in Chlf., weil die Rk. sonst zu heftig ist, weifse Nadeln mit F. 84° identisch mit [Ac_2Si]Cl_2H.

2. Boroniumsalze gemeinschaftlich mit **F. J. Schumacher**. BCl_3 u. Ac in äth. Lsg. gelblichweifser Körper [Ac_2B]Cl oder [Ac_2B]Cl·HCl. — Fe-Salz, [Ac_2B]

$FeCl_4$, citronengelbe Blättchen mit F. 137° l. in Chlf. — Au-Salz, $[Ac_2B]AuCl_4$, runde oder längliche Blättchen mit F. 135°. — Pt-Salz, $[Ac_2B]PtCl_6$, aus den Komponenten in k. Eg., schmilzt nicht bis 300°. — Jodid, $[Ac_2B]J$, weniger beständig als das Perjodid. $[Ac_2B]J_3$ aus verd. Eg.-Lsg. des Jodids rotbraune Kristalle. — Sulfat, l. zersetzliche, kristallinische M. — Zn-Salz, $[Ac_2B]ZnCl_3$, weifses Salz, F. 206°. — Sn-Salz, $[Ac_2B]SnCl_6$, weifse Prismen mit F. 210—212°. — Borchlorid und Benzac liefern die wenig haltbare Verb. $[Benzac_2B]Cl$. — Fe-Salz, $[Benzac_2B]FeCl_4$, warzenförmige, gelbe Kristalle und gelbe Nadeln mit F. 180—182°. — Pt-Salz ist beständig. — Zn-Salz, $[Benzac_2B]ZnCl_3$, Täfelchen mit F. 208° und lange Nadeln mit F. 223—225°. — Jodid, $[Benzac_2B]J$, gelbe Kristalle, F. 210°. — Perjodid, $[Benzac_2B]J_3$, violettbraune Prismen. — Sn-Salz, $[Benzac_2B]_2SnCl_6$, swl. in Chlf. — BCl_3 und Dibenzoylmethan gibt sehr unbeständige gelbe oder grünlich glänzende Nadeln.

3. Titanoniumsalze gemeinschaftlich mit **F. J. Schumacher**, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 588; C. **1904**. I. 867. — $TiCl_4$ und Methylaceton in Eg. gibt gelbrote Kristalle von $[Metac_3Ti]_2TiCl_6$. Fe-Salz, $[Metac_3Ti]FeCl_4$, braunrote, kristallinische M. — $TiCl_4$ und Benzoylaceton. $[Benzac_3Ti]TiCl_6$, rotes Salz. — $TiCl_4$ u. Dibenzoylmethan. $[Dibenz_3Ti]_2TiCl_6$, dunkelrotes, kristallinisches Salz. — $TiCl_4$ und Salicylaldehyd. Letzteres verhält sich wie die 1,3-Diketone, die entstehende Verb. ist sehr zersetzlich. — $TiCl_4$ gibt mit *Salicylsäureäthylester* gelbrote Nadeln. — *o-Oxyacetophenon* liefert ein ebenfalls sehr unbeständiges Produkt.

$SnCl_4$ und Acetylaceton. Eine Verb. beider wurde in der Habilitationsschrift DILTHEYs beschrieben (Zürich 1904) als Ac_2SnCl_2. Vgl. dazu auch das Original.

$SbCl_5$ und Acetylaceton geben gelbe Blättchen mit F. 137° ll. in Chlf. und Bzl., sind monomolekular. (LIEBIGs Ann. **344**. 300—42. 23/2. 1906. [13/11. 1905.].) MEUSSER.

John White und **J. M. Nelson**, *Eine Untersuchung der Reaktionen, die zur Bildung gewisser komplexer Salze des Bleies führen.* Da WHITE (Amer. Chem. J. **31**. 1; C. **1904**. I. 433) das von CARIUS (LIEBIGs Ann. **125**. 87) beschriebene Salz, $PbJ(C_2H_3O_2)$, nach dessen Angaben nicht erhalten konnte, haben Vff. weitere Verss. zur Darst. dieses Salzes ausgeführt. Es gelang wiederum nicht, zu einer einfachen Verb. von der angegebenen Zus. zu gelangen, dagegen wurde eine neue *komplexe Verb.* von der Zus. $(PbJ.C_2H_3O_2)_6 \cdot Pb(C_2H_3O_2)_2$ erhalten. Diese entsteht, wenn 6 g CH_3J, 12 g Bleiacetat (ca. äquimol. Mengen), 4 ccm Essigsäure und 4 ccm Essigsäureanhydrid im Rohr 7 Stunden lang auf 60—98° erhitzt werden. Monokline Kristalle, die mit k. A. gewaschen werden können, ohne dafs Zers. eintritt. Schwankungen der Temperatur, sowie Änderungen der Konzentration und der relativen Mengenverhältnisse der reagierenden Substanzen beeinflussen die Rk. zwischen CH_3J und Bleiacetat. Die von den Vff. gemachten Beobachtungen sprechen übereinstimmend dafür, dafs die Verb. $PbJ \cdot C_2H_3O_2$ als Zwischenprod. entsteht, wenn auch kein strikter Beweis dafür erhalten werden konnte. (Amer. Chem. J. **35**. 227 bis 235. März. 1906. [Okt. 1905.] Terre Haute. Rose Polytech. Inst.) ALEXANDER.

John White, *Reaktionen zwischen Bleichlorid und Bleiacetat in essigsaurer und wässeriger Lösung.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Amer. Chem. J. **31**. 1; C. **1904**. I. 431) hat Vf. zwei komplexe Salze dargestellt, die Chlor enthalten. Das eine derselben entsteht, wenn $PbCl_2$ in einer h., eisessigsauren Lsg. von Bleiacetat gel. wird, das andere bei Anwendung einer wässerigen Lsg. des Acetats. Nach den Ergebnissen der Analysen kommen diesen Salzen die Formeln $PbCl \cdot C_2H_3O_2 \cdot C_2H_4O_2$, bezw. $PbCl \cdot C_2H_3O_2 \cdot Pb(C_2H_3O_2)_2$ zu. Das letztere kristallisiert mit W. oder Essigsäure. Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs das Lösungsmittel

einen wichtigen Einfluſs auf die Zus. und den Charakter des Salzes ausübt, und zwar scheint die Komplexität oder die Association der Moleküle, aber nicht der allgemeine Charakter der Rk. beeinfluſst zu werden, der in beiden Lösungsmitteln der gleiche ist. Mit dem zweiten der erwähnten Salze wurden Mol.-Gew.-Bestst. nach der Gefrierpunktsmethode ausgeführt. Die gefundenen Werte, ca. $^1/_4$ der berechneten, deuten darauf hin, daſs wahrscheinlich Dissociation eingetreten ist. Im gleichen Sinne verliefen Mol.-Gew.-Bestst. mit dem von FRITSCHE (Pogg. Ann. **28**. 121) beschriebenen Salze $CaCl \cdot C_2H_4O_2 \cdot 3H_2O$. Mit Bleiacetat bildet Bleichlorid den früher (l. c.) beschriebenen Verbb. des Jodids analoge Verbb., die Einw. auf Alkaliacetate verläuft dagegen durchaus verschieden, da das Chlorid in Lsgg. der Alkaliacetate doppelte Umsetzung erleidet, während sich das Jodid mit den Alkaliacetaten in derselben Weise verbindet, wie mit Bleiacetat. (Amer. Chem. J. **35**. 217—27. März. 1906. [Okt. 1905.] Terre Haute. Rose Polytech. Inst.) ALEXANDER.

J. Bougault, *Über ein Antimontartrat.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1238.) Nachzutragen ist folgendes. Das Antimontartrat, $C_4H_3O_6Sb$, ist ll. in wss. Weinsäure- u. Kaliumditartratlsgg. und setzt sich mit der äquimolekularen Menge von neutralem Kaliumtartrat in Kaliumditartrat u. Brechweinstein um; $[\alpha]_D = +167°$ (1 g gel. in 125 g W.). (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 321—26. 1/4.) DÜSTERBEHN.

E. Orlow, *Über die komplexen Quecksilberkobalt- und Quecksilbernickelrhodanate.* Man löst 30 g $HgCl_2$ u. 34 g NH_4CNS (oder 44,4 g KCNS) in 500 ccm W. u. fällt aus den klaren Lsgg. von $(NH_4)_2Hg(CNS)_4$ (oder $K_2Hg[CNS]_4$) mittels Kobaltnitrat oder Kobaltsulfat die komplexe *Verb.*, $CoHg(CNS)_4$ aus. Man benutzt auf 100 ccm der Reagenslsg. am besten 4 g Kobaltnitrat in 10 ccm W. Die schönen blauen Kriställchen des Quecksilberkobaltrhodanats sind in W. wl. Verdünnte HCl oder H_2SO_4 wirkt nur wenig ein, wss. Alkalien hingegen zersetzen die Verb. unter Ausscheidung von Kobalthydroxyd und Quecksilberoxyd. Seiner prachtvollen Farbe wegen kann das Präparat als Mineralfarbe Verwendung finden. — Verfährt man mit Nickelnitrat analog dem Kobaltsalz, so entsteht kein Nd. des komplexen Quecksilbernickelrhodanats, sondern eine grüne Lsg. Aus derselben fällen Kobaltsalze gemischte Quecksilbernickelkobaltrhodanate von dunkelgrüner Farbe aus. Das reine *komplexe Nickelsalz* entsteht in Form eines blaugrauen Pulvers, wenn man 40 ccm der Reagenslsg. mit einer Lsg. von 2 g Nickelnitrat in 10 ccm W. etwa $^1/_2$ Stunde mit dem Glasstab rührt. Die Verb. hat die Zus. $NiHg(CNS)_4 \cdot Hg(CNS)_2$; sie ist in wss. Lsgg. von NH_4CNS u. KCNS ll. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1269—72. 28/3. 1906. [30/8. 1905.] Kostroma. Lab. d. Gewerbeschule.) LUTZ.

E. Dumesnil, *Über ein lösliches Derivat des Theobromins: das Theobrominlithium.* Durch Eintragen von überschüssigem Theobromin in eine Lithionlsg., Abfiltrieren der Lsg., Eindunsten derselben im Vakuum über H_2SO_4 u. Trocknen des Rückstandes im Vakuum bei 110° erhält man das *Theobrominlithium*, $C_7H_7O_2N_4Li$, in Form von feinen Nadeln, l. in etwa dem halben Gewicht W. Die wss. Lsg. trübt sich allmählich an der Luft unter B. von Li_2CO_3 u. Abscheidung von Theobromin. Die therapeutischen Verss. ergaben, daſs das Theobrominlithium ebenso kräftig wirkt, wie die 4—5-fache Menge Theobromin. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 326—28; Bull. des Sciences Pharmacol. **13**. 143—144. 1/4. [7/3.*].) DÜSTERBEHN.

Henry A. Torrey u. **J. A. Gibson**, *Über die Additionsprodukte des p-Nitrosodimethylanilins mit gewissen Phenolen.* TORREY u. HARDENBERG (Amer. Chem. J. **33**. 167; C. 1905. I. 869) haben gezeigt, daſs Chinhydron u. Phenochinon Additionsprodd. des Chinons mit Hydrochinon, bezw. Phenol sind, die in Bzl. und anderen

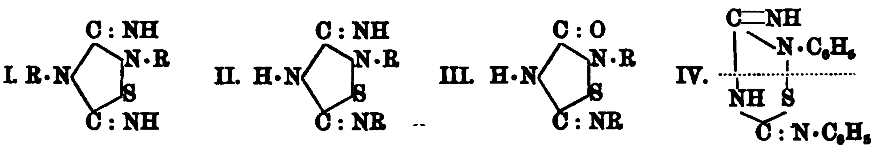
indifferenten Lösungsmitteln in ihre Komponenten dissociiert werden. *p-Nitrosodimethylanilin*, dem häufig die Chinonstruktur zuerteilt wird, scheint mit gewissen substituierten Phenolen ähnliche Verbb. zu bilden. Einige Verbb. dieser Art sind von Edeleanu und Euescu (J. Chem. Soc. London **70**. 359) beschrieben worden. Vff. haben noch einige solcher Verbb. dargestellt u. fanden, daſs eine weitgehende Analogie zwischen Phenochinon und Chinhydron und diesen Additionsprodd. vorhanden ist. Chinon vereinigt sich mit 2 Mol. eines einwertigen und 1 Mol. eines zweiwertigen Phenols. p-Nitrosodimethylanilin verhält sich meist ebenso. Die Verbb. mit 2 Mol. eines einwertigen Phenols sind im festen Zustande ähnlich gefärbt, wie Phenochinon, während die Verbb. mit 1 Mol. eines zweiwertigen Phenols dem Chinhydron ähnlich sind. Wie Phenochinon u. Chinhydron mit der gelben Farbe des Chinons, lösen sich die Additionsprodd. des p-Nitrosodimethylanilins mit der grünen Farbe des letzteren. Daſs dies durch Dissociation der Additionsprodd. in Phenol und p-Nitrosodimethylanilin veranlaſst wird, wurde durch Mol.-Gew.-Bestst. nachgewiesen.

Verbindungen mit einwertigen Phenolen. *Additionsprod. von p-Nitrosodimethylanilin und Trichlorphenol* (vgl. Edeleanu u. Euescu, l. c.), $ONC_6H_4N(CH_3)_2 \cdot (C_6H_2Cl_3OH)_2$. B. Eine Lsg. von 1 g p-Nitrosodimethylanilin in sehr wenig. w. Bzl. wird mit einer konz. Bzl.-Lsg. von 2 g Trichlorphenol versetzt u. bis zur beginnenden Kristallisation Lg. zugefügt. Dunkelrote Kristalle, F. 91°, ll. in k. Chlf., A. Aceton, Bzl., l. in Ä., unl. in k. Lg. — Mit *Tribromphenol*, $ONC_6H_4N(CH_3)_2 \cdot (C_6H_2Br_3OH)_2$, dunkelrote, blau reflektierende Kristalle. — Mit *Salicylsäure*, $ONC_6H_4N(CH_3)_2 \cdot (HOC_6H_4CO_2H)_2$, fällt als dunkelorangeroter Nd., wenn eine Lsg. von 2 g p-Nitrosodimethylanilin in 15 ccm Bzl. mit einer Lsg. von 4 g Salicylsäure in 50 ccm Bzl. versetzt wird. Dunkelrote Nadeln (aus Bzl.), F. 110°. — Die Additionsprodukte des p-Nitrosodimethylanilins mit zweiwertigen Phenolen zerfallen in solche, bei denen, analog wie beim Chinhydron, 1 Mol. p-Nitrosodimethylanilin mit 1 Mol. des Phenols vereinigt ist (Trichlorresorcin), und solche aus 2 Mol. der Base und 1 Mol. des Phenols (Tribromresorcin und Brenzkatechin). — *Additionsprodukt von p-Nitrosodimethylanilin und Trichlorresorcin*, $ONC_6H_4N(CH_3)_2 \cdot C_6HCl_3(OH)_2$ (vgl. Edeleanu und Euescu, l. c.), dunkelblaue, gepulvert rotbraune Kristalle. — Mit *Tribromresorcin*, $[ONC_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6HBr_3(OH)_2$, hellolivengrüne Kristalle (aus Bzl.), F. 115°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, l. in A., Ä., fast unl. in Lg. — Mit *Brenzkatechin*, $[ONC_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$, olivengrüne Kristalle (aus Bzl.), F. 125° unter Zers. Mit Pyrogallussäure und Tetrachlorbrenzkatechin konnten keine entsprechenden Verbb. erhalten werden. (Amer. Chem. J. **35**. 246—53. März. Harvard-Univ. Chem. Lab. of Radcliffe Coll.) Alexander.

K. Dost, *Zur Kenntnis der Oxydationsprodukte der Thioharnstoffe und einiger ihnen isomerer Körper.* Den Prodd. der Einw. von H_2O_2 und anderer Oxydationsmittel auf monosubstituierte, aromatische Thioharnstoffe, denen Hector (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1176; C. **89**. II. 79; **92**. I. 154) Formel I. zuschrieb, kommt statt deren vielleicht Konstitution II. zu, denn im Molekül dieser Körper läſst sich eine Imidgruppe durch O ersetzen zur Verb. III., in die aber weiteren O unter Abspaltung von N einzuführen bisher vergeblich war. Das Argument Hectors für seine Formel, daſs bei Reduktion des Phenylkörpers I. Diphenylguanidin entsteht, wird hinfällig deswegen, weil auch aus dem Phenylkörper III. bei der Reduktion (nach IV.) unter Ersatz des S durch den Anilinrest Diphenylguanidin entsteht. — Die Oxydationsprodd. des *Phenyl- und p-Tolylthioharnstoffs* (II.) lassen sich bei $2^1/_4$-stdg. Erhitzen mit 10%ig. alkoh. NH_3 auf 145—150° in isomere, sehr wenig basische Verbb. überführen, aus denen Imidgruppen nicht abgespalten werden konnten, und die bei der Reduktion kein disubstituiertes Guanidin lieferten. Verss.,

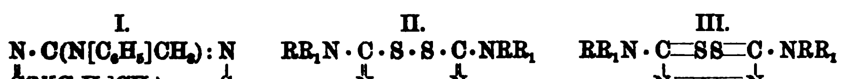
zu den Isomeren der Oxydationsprodd. von o- und m-Tolyl-, α- und β-Naphtylthioharnstoff zu gelangen, hatten keinen Erfolg.

Experimenteller Teil. *Verb.* $C_{14}H_{11}ON_3S$ (vgl. III.); aus dem Oxydationsprod. $C_{14}H_{12}N_4S$ des Phenylthioharnstoffs und rauchender HCl; lange, weifse, glänzende Nadeln (aus A.), F. 162°, l. in Chlf.; spaltet sich beim Erhitzen mit der 7-fachen Menge 20%ig. H_2SO_4 auf 160—180° und bei der Reduktion mit Zinkspänen, Eg. und HCl in Diphenylguanidin. — *Verb.* $C_{16}H_{15}ON_3S$ (vgl. III.); aus



dem Oxydationsprod. $C_{16}H_{16}N_4S$ des p-Tolylthioharnstoffs und rauchender HCl; weifse, glänzende Schüppchen (aus A.), F. 163°. — *Isomere Verb.* $C_{14}H_{12}N_4S$ *des Oxydationsprodukts aus Phenylthioharnstoff.* Nadeln (aus absol. A.), F. 198°, l. in Chlf., spurenweise l. in h. konz. HCl; l. in konz. H_2SO_4; fällt beim Verdünnen dieser Lsg. mit W. wieder aus. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{14}ON_4S$; entsteht beim Kochen der Lsg. in Essigsäureanhydrid; glänzende Schüppchen (aus absol. A.), F. 235°. — *Phenylisocyanatverb.*, $C_{14}H_{12}N_4S + 2CO:NC_6H_5$; aus der Lsg. des Isomeren in Toluol beim Kochen mit Phenylisocyanat; undeutliche Kristalle (aus Bzl. + Lg.), F. 168°; verharzt bei 7-stdg. Erhitzen mit rauchender HCl plötzlich; wird beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 im Rohr auf 140° vollkommen zers. — *Isomere p-Tolylverb.* $C_{16}H_{16}N_4S$; Nadeln (aus absol. A.), F. 203°; 1 H-Atom ist ersetzbar durch Acetyl; Eigenschaften wie die Phenylverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 863—66. 10/3. [21/2.] Berlin. Chem. Lab. früher B. KÜHN.) BLOCH.

K. Dost, *Neue Oxydationsprodukte der unsymmetrischen disubstituierten aromatischen Thioharnstoffe.* Während aus unsymm. Methylphenylthioharnstoff mit H_2O_2 nach GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1578) eine Verb. (I.) entsteht, führt die Oxydation in Chloroformlsg. mit überschüssigem Schwefelchlorür zu Verbb., denen analog HECTOR (J. f. pr. Chem. [2] **44**. 492; C. **92**. I. 154) die Formel (II.) oder auch Formel (III.) zukommen dürfte.



Aus Phenylmethylthioharnstoff entsteht so das HCl-Salz der *Verbindung* $C_{16}H_{16}N_4S_2$; weifse Nadeln, F. 128°. — $C_{16}H_{16}N_4S_2 \cdot 2HCl$, weifse Nädelchen (aus absol. A.), F. über 275°, ll. in W. — $C_{16}H_{16}N_4S_2 \cdot 2HNO_2$; aus wss. HCl-Salz und $NaNO_2$; orangefarbene Nädelchen (aus absol. A.), werden über 120° rot, F. 153° unter explosionsartiger Zers. — $C_{16}H_{16}N_4S_2 \cdot 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$; gelbe, flockige Nädelchen (aus absol. A.), F. 203°. — Aus Phenyläthylthioharnstoff entsteht die *Verb.* $C_{18}H_{20}N_4S_2$, glasartige Kristalldrusen (aus 50%ig. A.), F. 86°. — HCl-Salz; Kristalle (aus A. + Ä.), F. 253°. — Nitrit; rote Nädelchen, F. 152°. — Mit Diphenylharnstoff tritt Oxydation ein zur *Verb.* $C_{26}H_{20}N_4S_2$, glasartige Prismen (aus absol. A.), F. 150—210°, bildet keine Salze. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1014 bis 1016. 24/3. [7/3.] Berlin. Chem. Lab. früher B. KÜHN.) BLOCH.

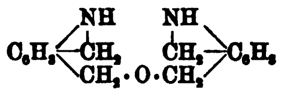
E. Orlow, *Über die Einführung der Gruppen* $-CH_2OH$ *u.* $-CH_2-$ *in primäre Amine der Benzolreihe und über die Darstellung von imidartigen Verbindungen.*

In einer vorläufigen Mitteilung (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36.** 1303; C. **1905.** I. 674) hatte der Vf. kurze Angaben über die Einführung der Gruppen $—CH_2OH$ u. $—CH_2—$ in Anilin, die Naphtylamine und Sulfanilsäure gemacht. In der gegenwärtigen Arbeit sind diese Angaben ergänzt worden; auch wurden neue Amine untersucht. — Die aus Natriumformanilid u. Formalin bei nachheriger Umlagerung durch verd. SS. dargestellte, imidartige *Verbindung* (I.) ist in Eg. l. und geht beim Erhitzen auf 140° in das braune *Produkt* (II.) über, ohne zu schmelzen. — Das Imid aus Formnaphtalid (*β*) geht beim Erhitzen auf 140° in eine ähnliche *Verbindung* (III.) über.

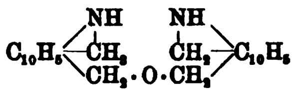
I.



II.



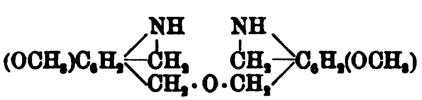
III.



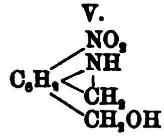
Einführung der Gruppen $—CH_2OH$ **u.** $—CH_2—$ **in p-Anisidin.** Durch Erhitzen der Base mit 95%ig. Ameisensäure wurde zunächst das Form-p-anisidid bereitet und dieses (1 Mol.) mit Natriumhydrat (1 Mol.) und Formalin (4 Mol.) bearbeitet. Die gewonnene Verb. wurde mit konz. Salzsäure versetzt u. hierauf die freie Base durch Sodalsg. ausgefällt. Beim Erhitzen erhält man eine braune *Verbindung* (IV.). Die Base kann infolge ihrer bedeutenden Löslichkeit in Salzsäure technische Verwendung in Färbereien finden zur Darst. von Farbstoffen auf der Faser.

Einführung der Gruppen $—CH_2OH$ **u.** $—CH_2—$ **in p-Nitroanilin und Naphtionsäure.** Ein Gemisch von 42,5 g p-Nitroanilin wird mit 50 g Monoformin auf 200—210° erhitzt. Das Formnitranilid wird nacheinander mit Natronlauge u. Formalin (37%ig.) bearbeitet. Der gelbbraune Nd. wird mit Ä. extrahiert und das gelöste Prod. nach dem Verdampfen des Ä. mit starker Salzsäure behandelt. Aus dieser Lsg. fällt die gelbliche *Base* (V.) beim Behandeln mit Sodalsg. aus. Sie kann ebenfalls in der Färberei Verwendung finden. — Aus naphtionsaurem Natrium, Monoformin, Natriumhydrat u. Formalin erhält man in gleicher Weise, wie soeben beschrieben, die *Verbindung* (VI.), welche in k. W. wl., in h. W. l. ist. Mit $NaNO_2$

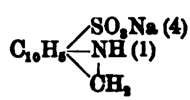
IV.



V.

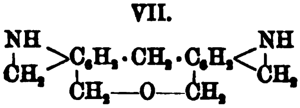


VI.

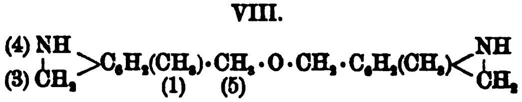


reagiert sie l. in Ggw. von HCl, und mit alkal. *β*-Naphtol resultiert alsdann ein orangefarbener, alkalilöslicher Farbstoff. — **Diaminodiphenylmethan** wurde der gleichen Behandlung mit Monoformin, Natronlauge und 37%ig. Formalin unterworfen, wobei man 4 Mol. CH_2O auf 1 Mol. $CH_2(C_6H_4NH_2)_2$ nimmt. Es resultiert

VII.



VIII.



die *Verbindung* $C_{17}H_{16}ON_2$ (VII.), welche in Mineralsäuren wl. ist. — **p-Toluidin** liefert unter gleichen Umständen ein Gemisch der Verbb. $C_{18}H_{20}ON_2$ (VIII.) und $C_{17}H_{18}N_2$ (IX.). Diese werden mittels HCl u. $NaNO_2$ leicht in die entsprechenden Isonitrosoverbb. übergeführt, welche mit alkal. *β*-Naphtol Farbstoffe geben. Die Isonitrosoverbb. lagern sich leicht in Nitrosoverbb. um; ll. in Eg.

Versuche über die Kondensation von Formalin mit Natriumform-

anilid und Natriumformtoluiden. 1. 33 g Natriumformanilid werden mit 81 g Formalin (37%ig.) und 100 ccm A. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdampfen des A. wird das Reaktionsprod. mit Ä. bearbeitet. Diese Lsg. hinterläßt beim Vertreiben des Ä. ein *gelbliches Öl* (XII.). Beim 100° getrocknet, ver-

IX. $\left.\begin{matrix}NH\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right>C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\left<\begin{matrix}NH\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right.$

X. $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ NH & (2)\\ CH_2 & (3)\end{cases}$ (NH und CH_2 verbunden)

XI. $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CH_2 & (3)\\ NH & (4)\end{cases}$ (CH_2 und NH verbunden)

liert es nicht nur CH_2O, sondern verflüchtigt sich zum Teil gänzlich. Löst man das Öl in Salzsäure und verdünnt mit W., so erhält man einen weißen Nd., der beim Erhitzen in eine gelbe Masse (I.) übergeht. Die Verb. (XIII.) kann in der Färberei Verwendung finden zur Darst. von Farbstoffen auf der Faser. — 2. Erhitzt man 32 g Natriumformanilid mit 18 g Formalin und einem Gemisch von A. u. Ä. auf dem Wasserbad, so geht in die *Verbindung* (XIV.) des Lösungsmittels über, welche nach der Entfernung desselben hinterbleibt, ölige Fl. Wird das Prod. in HCl gel. und durch Basen wieder ausgefällt, so resultiert ein weißer Nd., der allmählich beim Erhitzen (100°) in ein braunes Öl (XV.) übergeht. Auch diese Verb.

XII. $C_6H_4\left<\begin{matrix}NH\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right.\cdot 3\,CH_2O$

XIII. $C_6H_4\left<\begin{matrix}NH\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right.\cdot 3\,CH_2O$

XIV. $C_6H_4\left<\begin{matrix}NH\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right.$

XV. $\left[C_6H_4\left<\begin{matrix}NH\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right.\right]_2\cdot H_2O$

kann, in SS. gelöst, in Färbereien zur Darst. von Farbstoffen auf der Faser Verwendung finden. — 3. o-Toluidin u. Monoformin werden auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprod. versetzt man mit NaOH. Nur das fl. Form-o-toluid bildet eine Natriumverb., nicht jedoch das kristallinische Oxaltoluid (es wurde vom Vf. in einer früheren Abhandlung irrtümlicherweise als Form-o-toluid angesehen; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 439; C. **1905**. I. 404). Hierauf erhitzt man mit 4 Mol. CH_2O in äth. Lsg. Das Reaktionsprod. wird in HCl und Eg. gel. und die sich bildende *Base* (X.) mit NaOH als weißer Nd. ausgefällt; er hält beim Trocknen auf 100° $^1/_2$ Mol. W., verliert es jedoch bei 120° und verwandelt sich dabei in eine braune M. — 4. p-Toluidin wurde in derselben Weise behandelt, wie o-Toluidin. Erhitzt man das Reaktionsprod. vor der Behandlung mit HCl nur kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erhält man nachher gelbe Kristalle, welche, bei 140° getrocknet, die *Verbindung* C_8H_9N repräsentieren (XI.). Wird das Reaktionsprod. längere Zeit erhitzt, so bekommt man nach dem Auflösen in konz. Salzsäure u. Ausfällen mit Ammoniak das oben erwähnte Verbindungsgemisch (VIII. u. IX.).

Die imidartigen Basen sind in 80%ig. Eg. l., und die sauren Lsgg. geben mit $NaNO_2$ Isonitrosoverbb. Diese gehen beim Stehen in Nitrosoverbb., welche in SS. wl. sind, über, z. B.:

$$(HO\cdot CH_2)C_6H_3\left<\begin{matrix}N\cdot NO\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right. \longrightarrow (HO\cdot CH_2)C_6H_2(NO)\left<\begin{matrix}NH\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right..$$

Die Isonitrosoverbb. lassen sich mit β-Naphtol u. a. m. zu Farbstoffen vereinigen, welche in W. und schwachen Säuren wl. sind. Die Nitrosoverbb. werden durch Sn + HCl in die entsprechenden Amine übergeführt; hellgelbe, in Säuren wl. Verbindungen.

Da aus den o-substituierten Basen Verbb. erhalten werden, welche im Kern nur 3 Gruppen besitzen, aus p-substituierten hingegen solche, welche im Kern 4 Gruppen besitzen, so folgt daraus, daß die Orthogruppe der Gruppe $—CH_2OH$ hinderlich ist, in den Kern zu treten, die Paragruppe aber nicht. Deshalb sind die

in VIII., X. und XI. angegebenen Gruppierungen anzunehmen. In Analogie wird man bei der Verb. I. für die Gruppen —NH—, —CH_2—, —$CH_2(OH)$ die Stellungen 1,2,6- und nicht 1,2,4- annehmen müssen, wie irrtümlicher Weise in der vorläufigen Mitteilung (l. c.) angegeben war. Für diese Annahme spricht die Oxydierbarkeit der Verb. I. zu Prodd. von Chinoncharakter unter Eliminierung der —NH-Gruppe. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1255—69. 28/3. Kostroma. Lab. d. Gewerbeschule.) LUTZ.

E. Orlow, *Über eine neue Synthese der Benzylenimide.* Ausgangsmaterialien sind Anilin, 35—40%ige Formalinlsg. und Weinsäure als Kondensationsmittel. Zur Darst. der Verb. erhitzt man in einer verschlossenen Flasche 1 Mol. Weinsäure mit 2 Mol. Formaldehyd, kühlt ab und fügt allmählich unter Wasserkühlung 2 Mol. Anilin hinzu. Das gelbe Reaktionsprod. löst man unter Erhitzen in 70%ig. Eg., verdampft einen Teil der Fl., löst in W. u. fällt mit Ammoniak, Alkalilaugen oder Soda. Der anfänglich weifse Nd. wird allmählich gelb. Das bei 100° getrocknete *Benzylenimid* hat nach dem Vf. die Formel (I.):

I. $\left[C_6H_4{<}^{NH}_{CH_2}\right]_4\cdot 3H_2O$ II. $\left[C_6H_3(OCH_3){<}^{NH}_{CH_2}\right]_4\cdot 5H_2O$ III. $\left[C_6H_3(CH_3){<}^{NH}_{CH_2}\right]\cdot 3H_2O$.

Die gelbe Base ist in h. verd. oder konz. Eg. l., in A. und Ä. unl., in Chlf. wl. Mittels $NaNO_2$ kann man leicht aus der Lsg. des Imids in Eg. oder Mineralsäuren die entsprechende Isonitrosoverb. erhalten, welche mit alkal. β-Naphtol oder ähnlichen Verbb. leicht zu Farbstoffen zusammentritt. Man kann die bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständigen Lsgg. der Isonitrosoverb. zur Darst. von Farbstoffen auf der Baumwollfaser benutzen. — Aus der essigsauren Lösung des Imids erhält man mit überschüssigem $HgCl_2$ einen gelblichen Nd. der *Verbindung* $\left[C_6H_4{<}^{NH}_{CH_2}\right]\cdot H_2O\cdot HgCl_2$. — Für technische Zwecke ist eine Isolierung der Base nicht notwendig; man kann zur Einführung der NO-Gruppe die anfängliche essigsaure Lsg. der Base benutzen. Bei langem Stehen geht die Isonitrosoverb. der Base in die Nitrosoverb. über, welche sich als orangefarbener Niederschlag aus der essigsauren Lsg. ausscheidet:

$$C_6H_4{<}^{N\cdot NO}_{CH_2} \longrightarrow C_6H_3(NO){<}^{NH}_{CH_2}.$$

Die Synthese des Benzylenimids kann man auch derart ausführen, dafs man zunächst aus Formalin und Anilin Anhydroformaldehydanilin gewinnt und dieses durch Erhitzen mit einem Gemisch von wss. Weinsäure u. Eg. in die Base überführt. Aus 30 g Weinsäure, 35 g Formalin (35%ig.) und 37 g Anilin erhält man 55 g Benzylenimid.

Aufser Anilin hat der Vf. auch o-Anisidin, o-Toluidin u. p-Toluidin verwandt. Das *Imid* aus o-Anisidin (II.) ist ein amorphes Pulver; F. > 100°. Die *Base* aus o-Toluidin ist der vorigen Verb. sehr ähnlich; F. > 100°; sie hat, bei 100° getrocknet, die Formel (III.). Das Imid aus p-Toluidin ist ein weiches, beim Stehen an der Luft erstarrendes Harz. — Eine unmittelbare Verwendung in Farbstofffabriken u. Färbereien werden die Basen aus Anilin und o-Anisidin finden. — Man kann als Kondensationsmittel für die Darst. der neuen Verbb. an Stelle von Weinsäure auch Citronensäure anwenden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1272—77. 28/3. 1906. [2/9. 1905.] Kostroma. Lab. d. Gewerbeschule.) LUTZ.

H. Rupe u. **L. Veit**, *Über Kondensationsprodukte des Gallacetophenons.* Durch

Sättigen einer Lsg. von 10 g *Gallacetophenon* u. 10 g *o-Nitrobenzaldehyd* in 40 ccm A. mit HCl-Gas erhielten die Vff. *o-Nitrobenzylidengallacetophenon*, $(O_2N)^2C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3^{2,3,4}$, gelbgrüne Nadeln aus A., F. 212°, wl. in Ä., A., Aceton, Bzl., Chlf., Eg.; in konz. H_2SO_4 dunkelrot, in NaOH braun l. Die 3%ige Färbung auf Al ist orange, die 1%ige auf Cr gelbolive. Das *Triacetylderivat*, $C_{21}H_{17}O_9N$, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln, Zers.-Punkt 165°, l. in A., Ä., Aceton, Eg. — *m-Nitrobenzylidengallacetophenon*, $C_{15}H_{11}O_6N$, entsteht, wenn die Lsg. von 10 g Triacetylgallacetophenon und 5 g *m-Nitrobenzaldehyd* in 40 ccm A. mit HCl gesättigt wird. Hellgelbe Nadeln, F. 94°, ll. in organischen Mitteln, in konz. H_2SO_4 blutrot, in NaOH graugrün l. Färbt viel schwächer als die o-Verb., auf Al gelb, auf Fe schwarz. — *Triacetylderivat*, $C_{21}H_{17}O_9N$, Nadeln aus Eg., F. 152°, l. in A., Eg., Aceton. — *p-Nitrobenzylidengallacetophenon*, $C_{15}H_{11}O_6N$, entsteht analog der m-Verb. Gelbe Nadeln, F. 138°, ll. in A., Eg., Ä., Chlf., in konz. H_2SO_4 rot, in NaOH braun l. Die 3%ige Ausfärbung auf Al ist gelb, auf Fe schwarz. — *Triacetylderivat*, $C_{21}H_{17}O_9N$, Nadeln aus A., F. 158°, l. in A., Eg. Aceton.

Verwendet man bei der Kondensation von Triacetylgallacetophenon und m- (bezw. p-) Nitrobenzaldehyd die Komponenten im Gewichtsverhältnis 15 : 5, so entstehen Kondensationsprodd. von der Konst. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3]_2$. Das *m-Nitrobenzaldigallacetophenon* bildet gelbe Nadeln, F. 220—230°, l. in h. A. u. Eg., in konz. H_2SO_4 blutrot l.; sein *Hexaacetylderivat*, $C_{35}H_{31}O_{16}N$, schm. bei 193°. — *p-Nitrobenzaldigallacetophenon* bildet schwachgelbe Nadeln, F. 212°, zl. in A., Aceton, Eg., in konz. H_2SO_4 blutrot l. Die 3%ige Ausfärbung auf Al ist gelb, auf Fe schwarz, die 1%ige auf Cr ist gelb. Das *Hexaacetylderivat*, $C_{35}H_{31}O_{16}N$, bildet Nadeln, F. 185°.

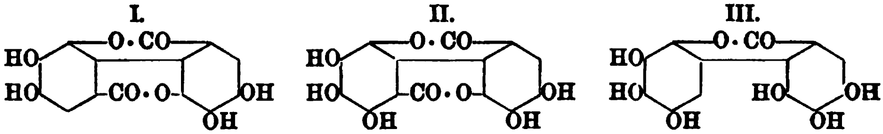
Protokatechualdehyd konnte mit Triacetylgallacetophenon nicht kondensiert werden. Dagegen ließ sich aus *Piperonal Methylen-3,4-dioxybenzalgallacetophenon*, $CH_2 : O_2 : C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$ erhalten. Goldgelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 208°, in konz. H_2SO_4 blutrot l. Diese Verb. erwies sich als überraschend starker Farbstoff; die 1%ige Ausfärbung auf Al ist feurig orange, auf Fe tiefschwarz, auf Cr braunorange, auf ungebeizter Wolle eigelb. Das *Triacetylderivat*, $C_{22}H_{18}O_9$, kristallisiert aus A. in Nadeln, F. 142°, l. in A., Eg., Aceton, in konz. H_2SO_4 blutrot l. (Ztschr. f. Farbenindustie **5**. 101—5. 15/3.) PRAGER.

M. Nierenstein, *Vorläufige Mitteilung über das Chinintannat.* Durch die Mitteilung von TROTMAN und HACKFORD (S. 406) über das Strychnintannat veranlaßt, berichtet Vf. über das von ihm bei seinen Unterss. über die Konstitution des Tannins (S. 940) dargestellte *Chinintannat*. Es bildet ein weißes, amorphes Pulver, F. 62 bis 64°, das aus A. unter Zusatz von 4—5 Tropfen Essigsäureanhydrid gut kristallisiert. F. 79—81°. Bei der Verseifung ließ sich auffallenderweise weder Tannin, noch Gallussäure erhalten, so daß in dieser Verb. wohl nicht ein Salz, sondern möglicherweise eine Verbindung, der SCHIFFschen Base ähnlich (vergl. Collegium **1905**. 159; C. **1905**. II. 86) vorliegt. (Collegium **1906**. 108. 31/3. [9/2.] Aberystwyth [Wales].) ROTH-Breslau.

Arthur George Perkin, *Einige Oxydationsprodukte der Hydroxybenzoesäuren. II. Teil.* Im Anschluß an die früheren Unterss. über die *Ellagsäure* (I.) (J. Chem. Soc. London **87**. 1412; C. **1905**. II. 1589) beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit einigen verwandten Verbb. Behandelt man 20 g Gallussäure mit 160 ccm 96%ig. H_2SO_4, setzt 66 ccm W. zu und oxydiert bei 50° mit 40 g Kaliumpersulfat, so erhält man einen Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften wie die Ellagsäure, der als *Flavellagsäure* (II.) bezeichnet wird. Dieselbe hat die Zus. $C_{14}H_6O_9$ und bildet kleine, hellgelbe, prismatische Nadeln aus Pyridin, welche Pyridin enthalten u. dasselbe bei 160° verlieren. F. über 360°. Fast unl. in den gebräuchlichen Lösungs-

mitteln, l. in Alkali mit grüner Farbe. Mit N_2O_3-haltiger HNO_3 entsteht eine blutrote Färbung. Bei der Dest. mit Zinkstaub entsteht Fluoren. Die Flavellagsäure färbt gebeizte Wolle gelb bis olivbraun. — *Acetylflavellagsäure*, $C_{14}HO_9(C_2H_3O)_5$, entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen H_2SO_4. Farblose Nadeln aus Essigsäureanhydrid. F. 317—319°, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Benzoylflavellagsäure*, $C_{14}HO_9(C_7H_5O)_5$, entsteht beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 200—210°. Prismatische Nadeln aus Nitrobenzol. F. 287—289°. Beim Kochen mit Kalilauge liefert die Flavellagsäure eine *Verb.* $C_{13}H_8O_8$, die mit 1 Mol. H_2O in fast farblosen Nadeln vom F. über 360° kristallisiert. Das W. entweicht bei 160°. Die wasserfreie Verb. absorbiert aus der Luft 1 Mol. W., wl. in den meisten Lösungsmitteln, aufser Pyridin, l. in Alkali mit orangegelber Farbe. Die Lsg. wird an der Luft blauviolett. HNO_3 gibt orangerote Färbung, Bleiacetat orangegelben Nd., der schnell olivgrün wird, $FeCl_3$ blaugrüne Färbung. Färbt gebeizte Wolle gelb bis braun. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine *Acetylverb.* $C_{13}H_2O_8(C_2H_3O)_6$. Farblose, prismatische Nadeln aus Essigsäureanhydrid. F. 232—234°, zwl. in den meisten Lösungsmitteln. Mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht eine *Benzoylverb.* $C_{13}H_2O_8(COC_6H_5)_6$. Farblose Prismen aus Bzl. + A. F. 261—263°. Nach diesen Resultaten ist die Verb. $C_{13}H_8O_8$ *Hexahydroxyldiphenylmethylrolid* (III.) und die Flavellagsäure eine Hydroxyellagsäure (II.).

I. II. III.



Löst man 10 g Gallussäure in 50 ccm 96%ig. H_2SO_4 und oxydiert bei 50° mit 20 g Kaliumpersulfat, so erhält man ein Gemisch von Ellagsäure und Flavellagsäure, die sich in Form ihrer Benzoylverbb. trennen lassen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 41—42. 9/2.; J. Chem. Soc. London **89**. 251—61. Febr. Leeds. Univ. Clothworkers' and Leather Industries' Research Lab.) POSNER.

Arthur Michael und **Wightman W. Garner**, *Cinnamylidenessigsäure und einige ihrer Umwandlungsprodukte.* Um festzustellen, ob auch unter den Homologen der Zimtsäure mehr als zwei stereoisomere Formen vorhanden sind, haben Vff. *δ-Phenyl-Δ^{α}-pentensäure*, $C_6H_5CH_2CH_2CH:CHCO_2H$, dargestellt und nach den von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 950; C. **92**. I. 708) bei den Zimtsäuren angewandten Methoden untersucht. *Cinnamylidenessigsäure*, $C_6H_5CH:CHCH:CHCO_2H$, wird durch nascierenden H in δ-Phenyl-Δ^{β}-pentensäure umgewandelt, die beim Kochen mit NaOH in die Δ^{α}-Säure übergeht. Das Dibromid, das bei Einw. von Brom auf eine Lsg. der letzteren in Chlf. erhalten wird, gibt bei Einw. von überschüssiger alkoh. KOH nicht, wie erwartet wurde, ein Derivat der Propiolsäure, sondern es wird Cinnamylidenessigsäure zurückgebildet. Vff. haben sodann eine Reihe von Verss. ausgeführt, um festzustellen, ob diese Umwandlung nach der Entfernung des ersten Mol. HBr, oder bei Einw. von KOH auf die etwa intermediär gebildete Propiolsäure, $C_6H_5CH_2CH_2C:CCO_2H$, erfolgt. Wird 1 Mol. des Dibromids mit 2 Mol. alkoh. KOH behandelt, so entsteht ein Prod., das aus mindestens zwei isomeren *Monobromsäuren* besteht. Diese SS. scheinen nicht stereoisomer zu sein, da sie gegen Hitze beständig sind u. ohne Veränderung esterifiziert werden können. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ geben sie sowohl in neutraler, wie in alkal. Lsg. kleine Mengen Benzaldehyd. Daraus scheint hervorzugehen, dafs wenigstens ein Teil des Prod. in eine S. übergeht, deren ungesättigte C-Atome der Phenylgruppe

näher stehen, als bei einer Δ^{α}-Säure, und daſs die B. von Cinnamylidenessigsäure ohne vorherige B. eines Propiolsäurederivats erfolgt. Wird das Gemisch der Monobromsäuren mehrere Stunden lang mit überschüssigem KOH gekocht, so wird nur eine kleine Menge Cinnamylidenessigsäure (10—20%) gebildet. Bei Wiederholung des Prozesses entstehen weitere Mengen Cinnamylidenessigsäure, der Rückstand enthält aber auch nach mehrfacher Wiederholung des Prozesses noch Brom. Dieses Verhalten spricht dafür, daſs die Verschiebung der doppelten Bindung vor der Abspaltung von HBr erfolgt, und daſs diese Umlagerung einen umkehrbaren Vorgang darstellt. Es ist nicht sicher, aber wahrscheinlich, daſs die Umlagerung der doppelten Bindung vor der Abspaltung des zweiten Br-Atoms erfolgt.

Das durch Einw. von alkoh. KOH auf α,β-Dibrom-δ-phenylpentensäure, $C_6H_5CH_2CH_2CHBrCHBrCO_2H$, entstehende Gemisch von *Monobromsäuren*, $C_6H_5C_2H_4C_2HBr \cdot CO_2H$, bildet feine Nadeln (aus Chlf. + Lg.), F. 67—75°, ll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, auſser Lg.

Werden SS. vom Zimtsäuretypus mit verd. $KMnO_4$-Lsg. oxydiert (untersucht wurden Zimtsäure, α-Brom-, α-Äthyl- u. α-Butylzimtsäure), so wird, sowohl bei Anwendung der freien SS., als auch bei Anwendung von Lsgg. in Soda oder bei Ggw. von überschüssigem Alkali, Benzaldehyd gebildet. Phenylessigsäure gibt in verd. Sodalsg., aber nicht bei Ggw. von freiem Alkali den Aldehyd. Dieses Verhalten ermöglicht den *Nachweis von Zimtsäurederivaten bei Gegenwart von Phenylessigsäure.* Hydrozimtsäure gibt weder in Sodalsg., noch bei Ggw. von freiem Alkali Aldehyd. δ-Phenyl-Δ^{α}-pentensäure gibt bei Ggw. von freiem Alkali Benzaldehyd, aber nicht bei Oxydation der freien S. — *Hydrozimtsäurealdehyd* wurde nach den Angaben von v. MILLER und ROHDE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1080) dargestellt und in das *Semicarbazon*, $C_6H_5C_2H_4CHCH_3ON_3$, übergeführt. Farblose Blättchen, F. 125°, ll. in A., wl. in W. (Amer. Chem. J. **35**. 258—66. März. TUFTS Coll. Mass.) ALEXANDER.

Paul Haas, *Die Kondensation von Dimethyldihydroresorcin und von Chlorketodimethyltetrahydrobenzol mit primären Aminen.* I. Teil. *Monamine. — Ammoniak, Anilin und p-Toluidin. Dimethyldihydroresorcin* reagiert mit Ketonreagenzien als Diketon (I.), in den meisten anderen Rkk. dagegen als Hydroxyketon (II.). In dieser Form kondensiert es sich mit einem Molekül eines primären Amins unter Wasser-

$$\text{I.}\quad (CH_3)_2C{<}\begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-CO\end{matrix}{>}CH_2 \qquad\qquad \text{II.}\quad (CH_3)_2C{<}\begin{matrix}CH_2-C(OH)\\CH_2-\!\!-\!\!-CO\end{matrix}{>}CH$$

austritt zwischen der Hydroxylgruppe u. dem Aminowasserstoff und unter B. eines sekundären Amins. Dieser Ersatz der Hydroxylgruppe durch die basische Gruppe —NHR bewirkt, daſs die übrig bleibende Ketogruppe enolisiert wird (V.), denn die neue Verb. gibt eine Farbrk. mit $FeCl_3$ u. reagiert nicht mehr mit Ketoreagenzien. Wenn jedoch der basische Charakter der substituierenden Gruppe durch Acetylierung abgeschwächt wird, gibt das Prod. keine Farbrk. mehr mit $FeCl_3$ u. kondensiert sich mit Semicarbazid, d. h. das Sauerstoffatom ist wieder ketonisch geworden (VI.). Die Monoderivate können durch Kondensation mit einem zweiten Molekül einer primären Base bei Ggw. von Chlorzink oder durch Einw. von Halogenphosphor in Diderivate (IV.) übergeführt werden. *5-Chlor-3-keto-1,1-dimethyl-Δ^4-tetrahydrobenzol* (III.) reagiert dagegen im Gegensatz zu Dimethyldihydroresorcin direkt mit zwei Molekülen einer primären Base unter B. derselben gemischt sekundären und tertiären Base (IV.), die auch aus dem Dimethyldihydroresorcin nach der Kondensation mit dem zweiten Mol. Amin entsteht. Mit sekundären Aminen reagiert weder Chlor-

$$\text{III.}\quad (CH_3)_2C{<}\begin{matrix}CH_2-CCl\\CH_2-\!\!-CO\end{matrix}{>}CH \qquad\qquad \text{IV.}\quad (CH_3)_2C{<}\begin{matrix}CH_2-C(NHR)\\CH_2-C(:NR)\end{matrix}{>}CH$$

ketodimethyltetrahydrobenzol, noch Dimethyldihydroresorcin. Bei einem Vers., ein unsymmetrisches Diderivat aus dem Monamin mit p-Toluidin bei Ggw. von Chlorzink darzustellen, wurde der Ammoniakrest durch das p-Toluidin ersetzt, und es resultierte das Monotoluidid.

Verdampft man eine Lösung von 20 g Dimethyldihydroresorcin in 15 ccm konz. Ammoniak, so erhält man *5-Hydroxy-3-amino-1,1-dimethyl-$\Delta^{3,5}$-dihydrobenzol*, $C_8H_{13}ON$ (V.). Farblose Nadeln aus Chlf. oder Bzl.; F. 163,5—164°; ll. in W., Ä., A., wl. in k. Chlf. und Bzl., unl. in PAe. und KOH. Gibt mit $FeCl_3$ kirschrote Färbung. Gibt kein Oxim, Semicarbazon etc. — $C_8H_{13}ON,HCl$. Kristalle vom F. 186—188°; ll. in A. und W. — $(C_8H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbige Platten vom F. 197—198° unter Zers.; ll. in A. und W. — $C_8H_{13}ON,C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Kristalle aus Chlf.; F. 135°. — *Acetylverb.* (*5-Keto-3-acetylamino-1,1-dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzol*), $C_{10}H_{15}O_2N$ (VI.). Entsteht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Läng-

V. $(CH_3)_2C{<}{}^{CH_2 \cdot C(NH_2)}_{CH = C(OH)}{>}CH$ VI. $(CH_3)_2C{<}{}^{CH_2 \cdot C \cdot NHAc}_{CH_2 ——— CO}{>}CH$

liche Platten aus Bzl.; F. 157°; ll. in Chlf., A., W., wl. in Bzl., unl. in Lg. Liefert mit Bromwasser Dibromdimethyldihydroresorcin. Gibt keine Färbung mit $FeCl_3$. — *Semicarbazon der Acetylverb.* $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_8H_{11} \cdot NHCO \cdot CH_3$. Rhombische Platten aus W. oder aus A. + PAe.; F. 208,5—209,5°; ll. in A., unl. in PAe. — *Dibromdimethyldihydroresorcin*, $C_8H_{10}O_2Br_2$, fällt als Nd. bei Zusatz von Bromwasser zu der wss. Lsg. der Aminoverb. oder des Dimethyldihydroresorcins selbst. Nadeln aus verd. A.; F. 144—146°. Beim Kochen mit Kalilauge wird die Aminoverb. ebenfalls wieder zerlegt. Mit p-Toluidin und Chlorzink entsteht das weiter unten beschriebene Monotoluidid. Chlorketodimethyltetrahydrobenzol (8 g) liefert mit alkoh. NH_3 (35 ccm) bei 100° das Chlorhydrat des *5-Imino-3-amino-1,1-dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzols*, $C_8H_{14}N_2,HCl$ (Konst. analog IV.). Weiße Nadeln aus A. + Ä., die beim Stehen in Prismen übergehen; F. 257—258°; sll. in Methylalkohol und W., unl. in Chlf., Ä. und PAe. — $(C_8H_{14}N_2)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbe, hexagonale Platten aus alkoh. Lsg.; F. 215° unter Zers. — $C_8H_{14}N_2,C_6H_2(NO_2)_3OH$. Orangegelbe Nadeln aus Aceton + PAe.; F. 175°. Die freie Base ließ sich nicht in reinem Zustande gewinnen. Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge geht das Diamin in das Monamin über. Es entsteht umgekehrt aus diesem beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 u. Chlorzink.

5-Hydroxy-3-p-tolylamino-1,1-dimethyl-$\Delta^{3,5}$-dihydrobenzol (*Monotoluidid*) (Konst. analog V.) ist schon früher dargestellt worden. F. 202°. Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. Liefert kein Semicarbazon. — $C_{15}H_{19}ON,HCl$ aus der Chlf.-Lsg. Prismen aus A. + Ä.; F. 208—212° unter Zers.; ll. in W. — *Acetylverb.* (*5-Keto-3-acetyl-p-tolylamino-1,1-dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzol*), $C_{17}H_{21}O_2N$ (Konst. analog VI.). Farblose Prismen aus PAe.; F. 95—97°; ll. in k. Chlf., A., Ä. Gibt keine Färbung mit $FeCl_3$. — *Semicarbazon der Acetylverb.* $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_8H_{11}N(COCH_3)(C_7H_7)$ entsteht bei gewöhnlicher Temperatur. Platten aus A.; F. 216 oder 221°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens; wl. in k. A. Beim Erhitzen des Hydroxytolylaminodimethyldihydrobenzols mit einer alkoh. Lsg. von Semicarbazidacetat tritt Spaltung ein, und es entsteht das *Disemicarbazon des Dimethyldihydroresorcins*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_8H_{12} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Kristallinisch. Unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln; F. 213—216° unter Zers. Aus Chlorketodimethyltetrahydrobenzol u. p-Toluidin entsteht beim Stehen in alkoh. Lsg. *5-p-Tolylimino-3-p-tolylamino-1,1-dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzol* (Ditoluidid), $C_{22}H_{26}N_2$ (IV.). Hellgelbe Platten aus A.; F. 208 bis 210°; ll. in Chlf. u. Eg., wl. in Ä., unl. in W., wl. in verd. SS. — $C_{22}H_{26}N_2,HCl$. Gelbe, hexagonale Platten aus Ameisensäure mit 1 Mol. Ameisensäure; F. 320° unter Zers. Löst man die Base in A. und setzt zur sd. Lsg. HCl, so erhält man gelbe, hexagonale Platten ohne Lösungsmittel; wl. in h. A. — $(C_{22}H_{26}N_2)_2H_2PtCl_6$. Gelber

Nd. aus alkoh. Lsg. Zers. sich bei 253°. — *Benzoylverb.* $C_{22}H_{22}N_2CO \cdot C_6H_5$. Farblose Nadeln aus verd. A.; F. 144—149° unter Zers.; sll. in A., Chlf. und Ä. Das Ditoluidid zerfällt ebenso wie das Dimethyldihydroresorcin selbst beim Erhitzen mit HCl unter B. von *ββ-Dimethylglutarsäure.* Das Ditoluidid entsteht auch aus dem Monotoluidid beim Erhitzen mit p-Toluidin und Chlorzink mit 200° oder beim Erhitzen des Monotoluidids in Chlf. mit Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid neben Chlorketodimethyltetrahydrobenzol.

Erhitzt man 4 g Dimethyldihydroresorcin mit 3 g Anilin in alkoh. Lsg. so entsteht *5-Hydroxy-3-phenylamino-1,1-dimethyl-$\Delta^{2,5}$-dihydrobenzol*, $C_{14}H_{17}ON$ (Konst. analog V.). Rhombische Platten aus Eg. oder Bzl.; F. 180°; ll. in A. und Chlf.; unl. in k. Ä. Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. — $C_{14}H_{17}ON,HCl$. Farblose Nadeln aus A. + Ä.; F. 184—186° unter Zers. — *Acetylverb.* (*5-Keto-3-acetylphenylamino-1,1-dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzol*), $C_{16}H_{19}O_2N$ (Konst. analog VI.). Platten aus Chlf. + PAe.; F. 65,5—66,5°; ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl., wl. in PAe., gibt keine Färbung mit $FeCl_3$. — *Semicarbazon der Acetylverb.* $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_8H_{11}N(COCH_3)C_6H_5$. Hexagonale Platten aus A.; F. 210,5° unter Zers.; sll. in h. A. Beim Erhitzen von Chlorketodimethyltetrahydrobenzol mit Anilin in Bzl.-Lsg. entsteht *5-Phenylimino-3-phenylamino-1,1-dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzol*, $C_{20}H_{22}N_2$ (Konst. IV.). Hellgelbe, längliche Platten aus verd. A.; F. 193—195°; ll. in Chlf., A. und Eg., wl. in Ä., unl. in W. — $C_{20}H_{22}N_2,HCl$. Kristallisiert in Nadeln mit 1 Mol. Ameisensäure aus diesem Lösungsmittel. Die Nadeln verlieren allmählich die Ameisensäure indem sie in kurze, rhombische Kristalle übergehen. — $(C_{20}H_{22}N_2)_2H_2PtCl_6$ aus A. Orangegelbe Nadeln; unl. in A. u. W. — *Acetylverb.* $C_{20}H_{21}N_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen aus verd. A.; F. 161—162°; ll. in A. und Chlf., unl. in Ä., PAe. und W. Beim Erhitzen des Monoanilids mit Anilin und Chlorzink entsteht ebenfalls das Dianilid. Mit Methylanilin kondensiert sich weder Dimethyldihydroresorcin, noch Chlorketodimethyltetrahydrobenzol. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 17. 29/1.; J. Chem. Soc. London **89**. 187—205. Februar. London. St. Thomas Hospital.) POSNER.

W. Marckwald und **R. Meth**, *Über optisch-aktive Verbindungen, die kein asymmetrisches Atom enthalten.* Wenn die räumliche Lage der Atome im Molekül das Vorhandensein einer Symmetrieebene unmöglich macht, so müssen 2 Verbb. existieren, deren Raumformeln nicht kongruente Spiegelbilder voneinander sind. Solche Verbb. werden sich nach PASTEUR voneinander durch enantiomorphe Kristallform und entgegengesetzt optische Aktivität unterscheiden. — Die Verbb. mit asymm. C-Atom bilden gewissermaßen nur einen Spezialfall dieser Körperklasse; ihnen reihen sich theoretisch zahlreiche andere an, von welchen jedoch bisher nur die beiden Inosite mit Sicherheit bekannt sind. Auch *Allenderivate* von den Typen I. und II. müssen nach VAN'T HOFF in 2 Spiegelbildformen existieren können; denn wenn in den Äthylenderivaten die an den doppelt gebundenen C-Atomen haftenden Radikale in einer Ebene liegen, so werden sie in den Allenderivaten in 2 aufeinander senkrecht stehende Ebenen fallen; es kann demnach keine Symmetrieebene vorhanden sein, u. es ist die Existenz von Spiegelbildisomeren anzunehmen. — Da Verss. zur Darst. für die Spaltung geeigneter Allenderivate bisher immer mißlungen sind, und andererseits nach ASCHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3396; C. **1902**. II. 1291) die Asymmetrie erhalten bleibt, wenn man eine oder beide Äthylenbindungen des Allens durch Polymethylenringe ersetzt (III.), so haben Vff.

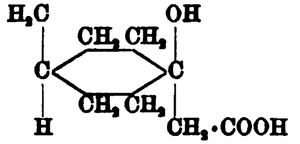
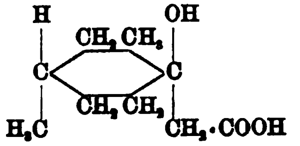
I. ${a \atop b}\!>\!C : C : C\!<\!{a \atop b}$ II. ${a \atop b}\!>\!C : C : C\!<\!{c \atop d}$ III. ${-CH_2 \atop -CH_2}\!>\!C : C : C\!<\!{CH_2- \atop CH_2-}$

das aus p-Kresol nach dem Verf. von SABATIER und SENDERENS leicht erhältliche *1-Methyl-4-cyklohexanon* (IV.) in Bzl.-Lg. mittels Mg und Jod- oder Bromessigester

in *1-Methyl-4-cyklohexanol-4-essigester* (V.) übergeführt und das in reichlicher Menge

$$\text{IV. } CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CO \qquad \text{V. } CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CH_2\cdot COOC_2H_5\end{matrix}$$

gewonnene Prod. nach dem Fraktionieren im Vakuum mit alkoh. KOH verseift. Hierbei wurde ein Gemisch der beiden zugehörigen SS. (VI. u. VII.) erhalten, das

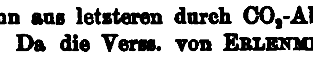
VI.  VII. 

sich durch Umkristallisieren aus W. trennen liefs. Da noch nicht feststeht, welches der beiden Raumisomeren die *cis*-, bezw. die *trans*-Form ist, so bezeichnet Vf. vorläufig die höher schm., schwerer l. Modifikation als die α-Säure u. die andere als die β-Säure. Die *α-Verb.* schm. bei 140—141°; sie ist in h. W. mäfsig, in Lg. swl., sonst ll. Die β-Verb. schm. unscharf bei 78—81°, enthielt also vielleicht noch geringe Beimengungen von α-Säure; sie ist in Lg. wl., in h. W. ll., sonst sll. — Die beiden SS. spalten (wie alle β-Oxysäuren) beim Kochen mit 30%ig. H_2SO_4 W. ab und gehen in ein und dieselbe *1-Methylcyklohexyliden-4-essigsäure* (VIII.) über. Daneben bildet sich eine andere Substanz, deren Konstitution noch nicht feststeht. Beide Verbb. dest. mit Wasserdämpfen über; die ungesättigte S. erstarrt allmählich, ist in W. swl., sonst aber ll. u. kann über das wl. Ba-Salz gereinigt werden. Sie schm. bei 40,5—41° u. reduziert (im Gegensatz zu den Oxysäuren) k., alkal. $KMnO_4$-Lsg. — Die Wahrscheinlichkeit, dafs bei der H_2O-Abspaltung aus den Oxysäuren die mit VIII. isomere *1-Methylcyklohexen-3-essigsäure-4* (IX.) entstanden sei, halten

$$\text{VIII. } CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C:CH\cdot COOH \qquad \text{IX. } CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot COOH$$

Vff. für sehr gering, weil β,γ-ungesättigte SS. sich beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Laktone umwandeln; immerhin geben sie die Möglichkeit zu, dafs ein Teil der Oxysäure V. in dieser Richtung verändert worden ist, und dafs in dem erwähnten Nebenprod. der Darst. von VIII. das hiernach zu erwartende Lakton vorliegt. Zu Gunsten der Hexylidenformel führen Vff. noch an, dafs beim Erhitzen mit KOH + etwas W. eine recht glatte Spaltung der ungesättigten S. in 4-Methylcyklohexanon u. K-Acetat eintritt. — Die Zerlegung der S. VIII. in *d*- u. *l-1-Methylcyklohexyliden-4-essigsäure* gelang am besten mittels Cinchonin. Beim Verdunsten des A. hinterblieb ein langsam erstarrender Sirup, der in Lg. und W. swl., sonst sll. war; die unscharf bei 56—63° schm. M. lieferte beim Zerlegen mit verd. H_2SO_4 die rechtsdrehende Modifikation der S. VIII., mit einem $[\alpha]_D = +9{,}3°$, während aus den Mutterlaugen die *l*-Säure mit $[\alpha]_D = -10{,}4°$ erhalten wurde. Die beiden aktiven Verbb. schm. etwas weniger scharf, aber nicht deutlich verschieden von der inaktiven; es scheint hier also einer jener seltenen Fälle vorzuliegen, in welchen die beiden aktiven SS. Mischkristalle von unverändertem F. bilden.

Vff. haben Verss. in Angriff genommen, auch das *Oxeton* (X.), bei welchen das Molekül eine ganz ähnliche Asymmetrie aufweist wie bei den Allenderivaten, zu

X. 

spalten, u. zwar wollen sie zunächst die Oxetoncarbonsäure, die noch ein asymm. C-Atom enthält, in die aktiven Komponenten zerlegen und dann aus letzteren durch CO_2-Abspaltung die aktiven Oxetone bereiten.

Da die Verss. von Erlenmeyer jun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3499; **39**.

285; C. **1905**. II. 1629; **1906**. I. 670) über die *Spaltung der Zimtsäure* mit den theoretischen Grundlagen der eingangs skizzierten Betrachtungen nicht in Einklang stehen, sahen sich Vff. veranlaſst, einige orientierende Studien über die Alkaloidsalze aus synthetischer und aus Storaxzimtsäure anzustellen; hierbei kamen sie zu Resultaten, die von denen ERLENMEYERs wesentlich abwichen. Als sie das *Brucinsalz der Storaxzimtsäure* in A. herstellten, erhielten sie kein bei 135°, sondern ein unscharf bei 107—113° schm., jedoch gut kristallisiertes Prod., das alkoholhaltig war (für 1 Mol. A. berechnet 7,8%, gefunden 8,5%) und auch nach dem Vertreiben des A. bei 90—100° sich bei etwa der gleichen Temperatur verflüssigte, allerdings noch unschärfer und ohne aufzuschäumen. — Die 1%ig. Lsg. des Salzes sollte nach ERLENMEYER inaktiv sein; als Vff. aber 3 Lsgg. untersuchten, die je 1% 1. des alkoholhaltigen, 2. des alkoholfreien Salzes und 3. entsprechende Mengen Storaxzimtsäure + Brucin enthielten, fanden sie die folgenden Werte für das $[\alpha]_D$ = —16,5°, —18° und —19,5°; bringt man bei dem ersten Salz den Alkoholgehalt in Abzug, so erzielt man unter sich übeinstimmende Zahlen, die noch erheblich gröſser sind, als die von ERLENMEYER bei seinem „halbracemischen" Salz ermittelten. Für eine 1%ige Lsg. des *Brucinsalzes der synthetischen Zimtsäure* fanden Vff. das $[\alpha]_D$ = —19,5°, also einen mit der gleichbereiteten Lsg. aus Storaxzimtsäure völlig übereinstimmenden Wert. — Nach diesen Resultaten glauben Vff., daſs die Verss. ERLENMEYERs nicht dazu nötigen, an der bisher allgemein angenommenen symm. Struktur der Äthylenderivate zu zweifeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1171—77. 24/3. [12/3.*] Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Georges Darzens u. **P. Lefèbure**, *Darstellung der Glycidester und Aldehyde in der hexahydroaromatischen Reihe.* Versetzt man ein auf 0° abgekühltes, äquimolekulares Gemisch von Cyklohexanon u. Monochloressigester langsam mit 1 Mol. trocknem Na-Äthylat, überläſst das Gemisch 48 Stdn. sich selbst und erhitzt es dann 6 Stdn. auf dem Wasserbade, so erhält man in einer Ausbeute von 65% das *Oxyd des Cyklohexylessigesters*, $CH_2<(CH_2\cdot CH_2)_2>\overset{\frown}{C\cdot O\cdot C}H\cdot COOC_2H_5$, farblose, etwas dickliche Fl., Kp_{17}. 128—129°, schwach, aber auſserordentlich unangenehm nach faulenden Früchten und Skatol riechend. Läſst sich durch sd. Alkalilauge leicht zur freien S. verseifen, die bei der Dest. im Vakuum unterhalb 30 mm Druck glatt in CO_2 und den bereits von BOUVEAULT nach einem anderen Verf. dargestellten *Hexahydrobenzaldehyd* zerfällt; Kp. 155—157°, Kp_{30}. 75—78°, riecht stark nach Valeral; *Semicarbazon*, F. 173—174°; *Benzylphenylhydrazon*, F. 60—61°. — Aus o-Methylcyklohexanon erhält man auf die gleiche Weise das *Oxyd des o-Methylcyklohexylessigesters*, Fl., Kp_{15}. 129—131°, Geruch noch unangenehmer, als derjenige des vorhergehenden Glycidesters. Die korrespondierende freie S. zers. sich bei der Dest. im Vakuum zu CO_2 u. *o-Methylhexahydrobenzaldehyd*, Kp_{15}. 61—62°, Geruch stark kampferartig, weniger unangenehm, als derjenige des vorhergehenden Aldehyds; *Semicarbazon*, F. 137—138°. — m-Methylcyklohexanon liefert das *Oxyd des m-Methylcyklohexylessigesters*, Kp_{30}. 140—143°, die korrespondierende freie S. den bereits von TSCHITSCHIBABIN dargestellten *m-Methylhexahydrobenzaldehyd*, Kp_{15}. 60 bis 61°; *Semicarbazon*, F. 163—164°. — Aus p-Methylcyklohexanon endlich erhält man das *Oxyd des p-Methylcyklohexylessigesters*, Fl., Kp_{18}. 133°, u. durch Dest. der korrespondierenden freien S. im Vakuum den *p-Methylhexahydrobenzaldehyd*, Fl. von aromatischem, nicht unangenehmem Geruch, Kp_{16}. 64—65°; *Semicarbazon*, F. 168—169°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 714—15. [19/3.*].) DÜSTERBEHN.

Albert Hesse, *Über Pinenchlorhydrat und Kampfenchlorhydrat.* (Mitbearbeitet von **H. Volland** und **A. Kempe**.) Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, durch An-

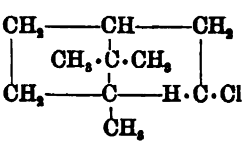
wendung der GRIGNARDschen Rk. auf Pinenchlorhydrat und Kampfenchlorhydrat, die Isomerie dieser beiden Verbb., sowie ihre Beziehungen zu den ihnen nahestehenden Alkoholen Borneol und Isoborneol aufzuklären. Trotz vieler Unterss. darüber (Literatur im Original!) sind diese Beziehungen noch unklar, da es bisher nicht gelungen ist, das Cl-Atom dieser beiden Halogenverbb. ohne Umlagerung mit anderen Atomgruppen in Umsetzung zu bringen. Wenn die Unterss. etwas über der Konstitution der Halogenderivate aussagen sollten, mufsten die beabsichtigten Rkk. möglichst quantitativ durchgeführt werden. Hierzu hat Vf., nachdem die bisher bei der GRIGNARDschen Rk. angewandten Methoden, auch die Anwendung der üblichen Katalysatoren, im vorliegenden Falle ungenügende Resultate ergaben, folgende *Methoden zur Darst. seiner magnesiumorganischen Verbb.* ausgearbeitet: Das zur Rk. zu bringende Mg wird mit einer geringen Menge (2—4%) einer äth. Lsg. von C_2H_5Br an einer Stelle befeuchtet und während der alsbald lebhaft eintretenden Rk. des Mg mit C_2H_5Br die Lsg. des Pinen-, bezw. Kampfenchlorhydrats in Ä., Bzl. etc. unter ständigem Rühren allmählich zugegeben, wobei durch Regelung des Zuflusses die Rk. gemäfsigt oder beschleunigt werden kann. Die zur Anwendung kommenden App. sind in der Arbeit abgebildet. Läfst man die verschiedenen Prodd. in umgekehrter Reihenfolge aufeinander einwirken, so erfolgt die Rk. der Mg mit dem Pinen- und Kampfenchlorhydrat nur sehr langsam und auch unvollständig (cf. HOUBEN, S. 32). Vf. schliefst daher, dafs bei seinen Verss. nicht die Alkylhalogenide, sondern die in primärer Rk. entstehenden Alkylmagnesiumhalogenide die katalytisch wirkenden Agenzien gewesen sind. Mit den so dargestellten Mg-Verbb. des Pinen- und Kampfenchlorhydrats wurden zwei Versuchsreihen angestellt:

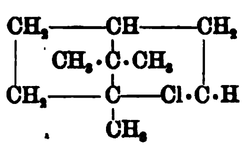
1. Sie wurden mit W. zersetzt, dabei entstand aus beiden Mg-Verbb dasselbe Kampfan vom F. 153° nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{17}MgCl + H_2O = C_{10}H_{18} + HOMgCl.$$

2. Das Pinenchlorhydratmagnesium und Kampfenchlorhydratmagnesium wurden durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff oxydiert und die nach der Gleichung: $C_{10}H_{17}MgCl + O = C_{10}H_{17}OMgCl$ entstehenden komplexen Verbb. mit W. u. verd. SS. zers. Eine quantitative Unters. des bei manchen Verss. sehr kompliziert zusammengesetzten Rk.-Prod. mittels der unten beschriebenen Methoden ergab dann folgendes: Pinenchlorhydrat bildete je nach dem Verlauf der ersten und zweiten Phase der Rk. 65—85% der Theorie an *Borneol*, geringe Mengen Isoborneol mit 10—20% des als Nebenprod. entstehenden Hydrodikampfens, $(C_{10}H_{17})_2$. Kampfenchlorhydrat ging bei der Einw. von Mg und O zu 32% in Borneol, zu 13% in Isoborneol, zu 21% in Hydrodikampfen über. Der Rest von 34% des Ausgangsmaterials war zur Hälfte in Kampfen und zur Hälfte in Kampfan umgewandelt. Aus beiden Versuchsreihen, sowie aus der in letzter Zeit besonders in einigen Patenten beschriebenen Oxydation von Borneol u. Isoborneol ergaben sich folgende Resultate:

1. Pinenchlorhydrat ist Bornylchlorid u. hat dasselbe Kohlenstoffskelett wie Kampfenchlorhydrat. — 2. Das Chloratom des Hauptanteils des Kampfenchlorhydrats mufs an demselben Kohlenstoffatom haften, an welchem sich das Chloratom beim Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid) befindet. Diese beiden Chlorhydrate sind

I. 

II. 

also strukturidentisch; ihre Verschiedenheit ist nur durch Stereoisomerie erklärlich, wie durch die nachstehenden Formeln I. und II. ausgedrückt wird.

3. Borneol, welches aus beiden Chlorhydraten in reichlicher Menge entsteht, und Isoborneol, welches in größeren Mengen nur aus Kampfenchlorhydrat erhalten wurde, sind stereoisomere, sekundäre Alkohole.

Die Verss. wurden mit aktiven (links) Chlorhydraten sowie mit inaktiven Chlorhydraten ausgeführt. Die optische Unters. des Prod. der Rk. ergab dann, daß aus aktivem und inaktivem Pinenchlorhydrat und Kampfenchlorhydrat stets inaktives Kampfan entsteht (cf. ASCHAN, LIEBIGS Ann. **316**. 230; C. **1901**. II. 112; BREDT, WÜLLNER-Festschrift S. 125). Dagegen ist das als Nebenprod. bei der Rk. stets entstehende Hydrodikampfen, $(C_{17}H_{17})_2$, bei Anwendung von links drehendem Ausgangsmaterial aktiv, und zwar rechtsdrehend; das aus l-Pinenchlorhydratmagnesium bei der Oxydation entstehende Borneol dagegen linksdrehend. Also bei denjenigen Umsetzungen, bei denen die Asymmetrie des Moleküls erhalten bleibt, entstanden aktive Rk.-Prodd., bei der Aufhebung der Asymmetrie (Ersatz des Cl-Atoms durch H) inaktives Kampfan.

Über die Konstitution des dem Kampfenchlorhydrat zu Grunde liegenden KW-stoff, dem Kampfen, ergeben die Unterss. keine direkten Aufschlüsse. Vf. hat aber bei einigen quantitativ verfolgten Verss. *über die Einw. von methylalkoh.* H_2SO_4 *auf Kampfen, Borneol und Isoborneol* zwei bisher über die Hydratation des Kampfens und die Nichtmethylierungsfähigkeit des Borneols bestehende Annahmen als unrichtig beweisen können. Es ergab sich, daß die Umlagerung von Kampfen in den Isoborneolmethyläther (SEMMLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3429; C. **1901**. I. 181) viel schneller erfolgt, als die Methylierung des Isoborneols selbst, daß auch Borneol bei der Einw. von methylalkoh. H_2SO_4 einen Methyläther liefert. Es ist daher auch der Schluß berechtigt, daß bei der Methylierung des Borneols und Isoborneols sich intermediär Kampfen bildet, und dieses unter Anlagerung von Methylalkohol in den Isobornyläther übergeht.

Zur genauen Aufklärung der Zus. der bei den verschiedenen Verss. erhaltenen Rk.-Prodd. wurden folgende quantitative Bestimmungsmethoden angewandt: Das bei der Überführung in die Mg-Verb. unverändert gebliebene Ausgangsmaterial wurde durch eine Cl-Best. nach CARIUS ermittelt. In Verbindung mit dieser ergibt eine Best. der VZ. eine direkte *Best. des Kampfenchlorhydrats neben Pinenchlorhydrat*, da nur ersteres unter geeigneten Bedingungen HCl abspaltet. — *Best. von Kampfen.* Durch Hydratation nach BERTRAM u. WALBAUM [J. f. pr. Chem. [2] **49**. 1. (1894); C. **94**. I. 384), u. Ermittlung der VZ. des Hydratationsprod. (*Hydratationszahl*). — *Trennung von Kampfen und Kampfan.* Das Gemisch wird hydratisiert, Kampfan bleibt unverändert, u. Kampfen geht in Isobornylacetat über, dessen Menge durch die VZ. ermittelt wird. Durch fraktionierte Dest. werden beide Prodd. getrennt. In den ersten Anteilen der Dest. wird das Kampfan in den letzten Anteilen das aus dem Kampfen entstandene Isobornylacetat nachgewiesen. Identifizierung durch umkristallisieren der verseiften Fraktionen aus geeigneten Mitteln.

Borneol und Isoborneol. Die Methode beruht auf dem von BERTRAM u. WALBAUM angegebenen Unterschied im Verhalten von Borneol und Isoborneol gegen methylalkoh. H_2SO_4 und die Ermittlung der Methoxylzahl des Methylierungsprod. Die durch die *Methoxylierung des Borneols* bewirkte Störung des Resultats beträgt nicht mehr als 1—2%, wenn man folgendermaßen verfährt: 5 g des zu untersuchenden Gemisches von Borneol und Isoborneol werden mit 12 g einer Mischung von 20% konz. H_2SO_4 mit 80% reinem CH_3OH 1 Stde. auf dem Wasserbade gekocht. Das Rk.-Prod. mit 60 ccm W. gefällt und mit genau 15 g Xylol das sich ausscheidende Prod. aufgenommen. Die Xylollsg. wird 2 mal mit W. und 1 mal mit Na-Dicarbonatlsg. gewaschen u. mit Na_2SO_4 getrocknet. Von dieser Xylollsg.

werden 1—2$^1/_2$ g (je nach dem Borneolgehalt) einer Methoxylbest. nach ZEISEL unterworfen. Das Resultat, auf Isobornylmethyläther berechnet, ergibt mit 4 multipliziert, den Gehalt des Methylierungsprod. an Methyläther, woraus der Isoborneolgehalt des ursprünglichen Gemisches berechnet wird. Natürliches *Borneol* des Handels enthielt nach dieser Methode ca. 5% Isoborneol.

Zur *Methoxylbest.* wurde der in Fig. 45 abgebildete App. angewandt. Die Schlange *a* dient zur besseren Kondens. der event. auftretenden Dämpfe, das dünne Ansatzrohr *b* zum Durchleiten der CO_2. Der App. wird mit HJ beschickt u. mittels Glycerinbad erhitzt. Die Substanz läſst man durch Öffnen des Stopfens *c* in den App. gleiten, ohne an dem eingestellten App. Änderungen vorzunehmen.

Unterscheidung von Borneol und Isoborneol. Je $^1/_4$ g wird mit 2 ccm einer Mischung von 20% konz. H_2SO_4 mit 80% CH_3OH $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Isoborneol trübt sich die Fl. beim Abkühlen, beim Borneol bleibt sie klar. KW-stoffe dürfen nicht zugegen sein. Mischungen beider Alkohole zeigen intermediäres Verhalten. Die von TSCHUGAJEW [Chem.-Ztg. **26**. 1224 (1902)] angegebene Rk. auf beide Alkohole wird empfohlen. Reines Isoborneol gibt mit konz. reiner HNO_3 niemals rote Dämpfe, Borneol dagegen in reichlichen Mengen, in der Kälte nicht sofort, sicher nach einiger Zeit. Beim Ausfällen mit W. wird aus Borneol ein weiſses, kristallinisches Prod. (Kampfer), aus Isoborneol dagegen ein dickes Öl erhalten. Gemische beider Alkohole geben die auf Borneol hindeutenden, nitrosen Gase. Die mit W. erhaltenen Fällungsprodd. sind je nach Gehalt an Borneol mehr oder weniger kristallinisch.

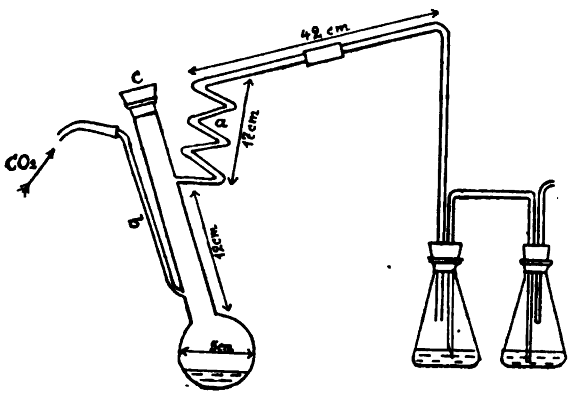


Fig. 45.

Gehalt an Hydrodikampfen. Von 5 g des Rk.-Prod. wird der Verdampfungsrückstand bestimmt und daraus der Gehalt an Hydrodikampfen berechnet. Wegen der übrigen Einzelheiten des experimentellen Teils sei auf das Original verwiesen. Von den bei den verschiedenen Verss. erhaltenen Umsetzungsprodd. sei folgendes erwähnt:

Beim Einwirken von Wasser auf Mg-Verbb. von Pinen- und Kampfenchlorhydrat verliefen die mit aktivem u. inaktivem Pinenchlorhydrat angestellten Verss. in gleicher Weise. Vf. beschreibt die Verss. mit aktivem Chlorhydrat näher; aus 50 g l-Pinenchlorhydrat wurde ein Rohprod. von 38,0 g gewonnen; AZ. 47,6, HZ. (Hydratationszahl) 44,8. Durch Umkristallisieren des Rohprod. wurde ein rechtsdrehender KW-stoff erhalten, die Unters. ergab jedoch, daſs diese Rechtsdrehung nicht dem Kampfan, sondern einem Nebenprod. (d-Hydrodikampfen) zukam. Das in einer Ausbeute von 10,5% der Theorie bei der Dest. des gesamten Prod. mit Dampf zurückbleibende *d-Hydrodikampfen*, $(C_{10}H_{17})_2$, zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den F. 76—79°, nach zweimaligem 82—83°, nach dreimaligem 84—85°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Eisessig 85—87°, $[\alpha]_D$ = +28° 42′ (α = +5° 8′ für eine 20%ig. Lsg in Bzl., D. 0,894, l = 100 mm).

Das *aus Kampfenchlorhydrat* erhaltene Kampfan, F. 152—153°, war mit dem aus Pinenchlorhydrat erhaltenen Kampfen in den Eigenschaften und im Aussehen absolut identisch.

Bei der Oxydation der Mg-Verbb. des Pinen- und Kampfenchlorhydrats wurden: a) *aus inaktivem Pinenchlorhydrat*, durch Oxydation der Mg-Verb. mit 50 l O ein Rohprod. von 210,9 g erhalten. AZ. 196, demnach waren ca. 75,3°/₀ der Theorie an Borneol entstanden. b) *aus aktivem (l-)Pinenchlorhydrat*, ($[\alpha]_D$ = —26° 3′; α = —2° 12′, D. 0,844, l = 100 mm. Lösungsmittel A.) wurden 111,2 g Rohprod. erhalten. Gehalt desselben an Hydrodikampfen 16,8°/₀; 80°/₀ der Theorie an *l-Borneol*, welches aus PAe. mehrmals umkristallisiert, grofse, regelmäfsige Platten vom F. 208—209° gibt, u. die Drehung: $[\alpha]_D$ = —11° 6′ (α = —51°; l = 100; D. 0,852; p = 9,09) zeigt. Die niedrige Drehung des Borneols ist zum Teil der Ggw. des stark rechtsdrehenden Hydrodikampfens, $C_{20}H_{34}$, zuzuschreiben, das durch Wasserdampfdest. getrennt u. gereinigt die spez. Drehung: $[\alpha]_D$ = +27° 13′ (α = +4° 52′; p = 20; D. 0,894; l = 100) zeigte. Aus Eg. umkristallisiertes Hydrodikampfen zeigt ein erniedrigteres, das aus den Laugen ausgefällte ein höheres Drehungsvermögen. Anscheinend ist also der KW-stoff nicht einheitlich. Zum Teil ist die niedrige Drehung des aktiven Borneols auch der Ggw. geringer Mengen Isoborneol in dem Borneol zuzuschreiben. Das aus schwach aktivem Kampfenchlorhydrat erhaltene Borneol war inaktiv. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1127—55. 24/3. [26/2.*] Berlin W. Lab. des HOFMANN-Hauses.) POHL.

A. Haller u. E. Bauer, *Benzyl- und Phenylborneol und ihre Dehydratationsprodukte, Benzyl- und Phenylkampfen.* Durch Reduktion von Benzylkampfer in absol.-alkoh. Lsg. mittels eines 3—4-fachen Überschusses von Na oder durch mehrfach wiederholte Reduktion des Benzylidenkampfers erhält man ein Gemisch von *sekundären Benzylborneolen*, bestehend aus *α-Benzylborneol* u. *Benzylisoborneol* (I.), sehr zähfl. Öl, Kp_{12}. 179—181°, $D^{18}{}_4$. 1,1325, $[\alpha]_D$ = +26° 10′; *Phenylurethan*, weifse Kristallkrusten aus Ä. + PAe., F. 116—118°, $[\alpha]_D$ = —21° 17′. Durch

I. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ |\\ CHOH\end{smallmatrix}$ II. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ \|\\ CH\end{smallmatrix}$ III. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH_2\\ |\\ C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C_6H_5\\ OH\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$

Erhitzen des Benzylborneolgemisches mit Phtalsäureanhydrid auf 200° bildet sich das *saure Phtalat des α-Benzylborneols*, Kristalle, F. 146°, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = +46° 8′, neben *α-Benzylkampfen* (II.), Kp_{20}. 170—171°, $[\alpha]_D$ = 8° 20′; beim Verseifen des sauren Phtalats mittels Kalilauge wurde ein Benzylborneol mit wesentlich höherem $[\alpha]_D$ erhalten. Durch Erhitzen des Benzylborneolgemisches mit wasserfreier Ameisensäure auf den Kp. der letzteren oder mit Brenztraubensäure auf 130 bis 140° wurde ebenfalls eine teilweise Dehydratation unter B. von *α*-Benzylkampfen, Kp_{10}. 160—161°, $[\alpha]_D$ = +5° 20′, bezw. Kp_{10}. 157—160°, $[\alpha]_D$ = +1° 26′, bewirkt. Dieses *α*-Benzylkampfen bildet sich aller Wahrscheinlichkeit nach auf Kosten des Benzylisoborneols.

Durch Eintragen einer äth. Kampferlsg. (³/₄ der theoretischen Menge) in eine äth. Lsg. von Benzylmagnesiumchlorid und 6—8-stündiges Erhitzen der Fl. am Rückflufskühler erhält man das *tertiäre β-Benzylborneol* (III.), Öl, Kp_{10-11}. 169—170°, $[\alpha]_D$ in absol.-alkoh. Lsg. = —12° 0′, verbindet sich nicht mit Phenylisocyanat, l. in wasserfreier Ameisensäure unter B. einer Kristallm., die sich über H_2SO_4 und KOH rasch wieder verflüssigt. — Erhitzt man das tertiäre Benzylborneol mit Ameisensäure, Brenztraubensäure oder Phtalsäureanhydrid, so bildet sich durch Austritt von W. *β-Benzylkampfen* (IV.), weifse Nadeln, F. 24°, Kp_{11}. 150—161° $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = —60° 44′, addiert in essigsaurer Lsg. HBr unter langsamer

Abscheidung weifser Kristalle, F. 63—64°, desgl. Brom unter B. eines gelben, HBr abspaltenden Öles, geht bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ in k. Acetonlsg. in Ben-

IV. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\\ \| \\ C\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$ V. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ | \\ C:CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ VI. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ | \\ C<\begin{matrix}C_6H_5\\ OH\end{matrix}\end{matrix}$

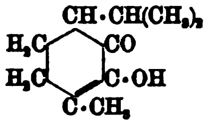
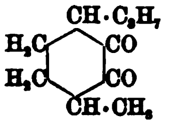
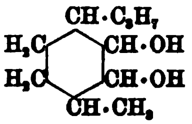
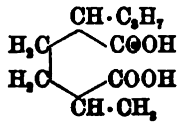
zoesäure u. Kampfersäure über. Neben diesem β-Benzylkampfen entsteht ein öliges Isomeres, welches als *Benzylidenhydrokampfen* (V.) angesprochen werden kann.

Das analog dem korrespondierenden Benzylborneol dargestellte *tertiäre Phenylborneol* (VI.) bildet eine weifse Kristallm., F. 40—41°, Kp_{12}. 157—158°; Ausbeute 25—30%. Beim Erhitzen mit Brenztraubensäure geht diese Verb. quantitativ in *β-Phenylkampfen*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ \| \\ C\cdot C_6H_5\end{matrix}$, Öl, Kp_{10}. 138—141°, $D^{18}{}_{11}$. 0,9736, $[\alpha]_D = +7°\,15'$, über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 677—81. [19/3.*].) DÜSTERBEHN.

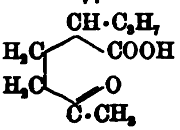
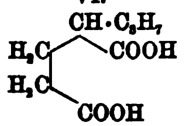
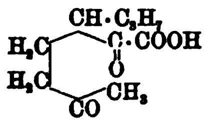
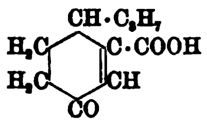
F. W. Semmler und **Mac Kenzie**, *Abbau und Synthese des Buccokampfers* (*Diosphenols*), $C_{10}H_{16}O_2$. Der Buccokampfer wird aus dem ätherischen Öl gewonnen, das von verschiedenen Arten des zur Familie der Rutaceen gehörigen Genus Barosma (Diosma) stammt. Die Blätter dieser in Südafrika heimischen Sträucher werden *Buccoblätter* genannt und von den Eingeborenen zu medizinischen Zwecken verwendet. Die runden Blätter von *Barosma betulina* liefern ca. 2% eines Öles, das schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Kristallen durchsetzt erscheint, während die langen Blätter von *Barosma serratifolia* nur etwa 1% eines Öles ergeben, das für gewöhnlich flüssig bleibt. — Die Resultate der älteren Arbeiten über den anfangs für einen Oxykampfer gehaltenen Buccokampfer haben im wesentlichen ergeben, dafs eine Verb. $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ vorliegt, in welcher ein Aldehydalkohol oder ein Aldehydphenol vermutet wurde. — Die Vff. benutzten zu ihren Unterss. ein mehrfach umkristallisiertes *Diosphenol* vom F. 83—84° und Kp_{10}. 109 bis 110°, das optisch-inaktiv war und sich in Laugen langsam l. Es reduzierte FEHLINGsche Fl., sowie ammoniakal. Ag-Lsg. und gab auf die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ gut stimmende Analysenzahlen. Bei der Aufklärung der Konstitution wurde zunächst festgestellt, dafs die Verb. ein Acetat u. Benzoat, ferner auch ein Carbanilderivat liefert; stets reagierte jedoch nur ein O-Atom in dieser Art, so dafs nur eine OH-Gruppe im Molekül vorhanden sein kann. Das zweite O-Atom funktioniert als CO-Gruppe, denn der Buccokampfer liefert ein Oxim, aus welchem kein Nitril darstellbar ist. Beim Erhitzen mit HCl bildet sich quantitativ Thymol, dem nur wenig Carvakrol beigemengt ist. Die hieraus resultierende Folgerung, dafs beide O-Atome im Kern stehen müssen, wird durch die Ergebnisse des Abbaus mit Ozon bestätigt, wobei man — ebenfalls quantitativ — α-Isopropyl-γ-acetyl-*n*-buttersäure gewinnt. Die Reduktion führt zu einem Glykol $C_{10}H_{20}O_2$, das sich zu α-Isopropyl-α'-methyl-*n*-adipinsäure oxydieren läfst. — Durch diese Ergebnisse ist sichergestellt, dafs der Buccokampfer ein Ketonalkohol ist und einen Sechsring mit p-ständiger Methyl- und Isopropylgruppe enthält, in welchem die Doppelbindung sich nur an dem die Methylgruppe tragenden C-Atom befinden kann. — Auf Grund der sich so ergebenden Formel I. erscheint der Buccokampfer als erster Repräsentant der bisher noch nicht mit Sicherheit bekannten hydrierten Phenole mit dem Atomkomplex C : C(OH)·C; ausgeschlossen bleibt natürlich nicht, dafs er unter bestimmten, bis jetzt allerdings noch unbekannten Bedingungen auch als ein Diketon der Formel II. reagieren wird.

Bei der Reduktion des Buccokampfers mit Na + A. entstand (neben etwas *Menthol*) *p-Menthandiol-2,3* (III.); Kp_{10}. 135—137°; D^{20}. 0,981; $n_D = 1{,}47593$; gegen wasserabspaltende Mittel ist dieses Glykol sehr widerstandsfähig, dagegen läfst es

sich leicht oxydieren, und zwar mit CrO_3 zu einem *Ketonalkohol*, $C_{10}H_{18}O_2$ (Kp_{18}. 105—115°; D^{20}. 0,968; n_D = 1,4616; F. des Semicarbazons 200°), und mit $KMnO_4$ zu *α-Isopropyl-α'-methyladipinsäure* (IV.) vom F. 104°. — Brom in Eg.-Lsg. wandelt

I.

II.

III.

IV.


den Buccokampfer in ein *Dibromderivat*, $C_{10}H_{14}O_2Br_2$, um; 2-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 150—180° ergibt (neben kleinen Mengen *Carvakrol*) fast quantitativ *Thymol* (Kp_{12}. 115°; D^{20}. 0,9777; n_D = 1,5219; F. des *Phenylurethans* 107°). Energisch wirkende Dehydratationsmittel, z. B. P_2O_5, rufen Zers. des Glykols hervor, bei denen *Propylen* und *m-Kresol* auftreten. — Als sehr geeignetes Oxydationsmittel hat sich auch beim Buccokampfer das Ozon bewährt; bei Ggw. von W. führt es das Hydrophenol glatt in *α-Isopropyl-γ-acetyl-n-buttersäure* (V.) über; F. 41°; Kp_{14}. 165°; D^{20}. 1,041; n_D = 1,45862; das Ag-Salz ist in W. l. — *Semicarbazonsäure*, $C_9H_{16}O_2 : N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$, F. 157°. — Alkal. Br-Lsg. oxydiert diese Ketosäure zu *α-Isopropylglutarsäure* (VI.); F. 94—95°; Kp_{10}. 202—205°; das Ag-Salz ist in W. wl. — Die Ketonsäure V. ist identisch mit der von SEMMLER aus Dihydrokampferphoron und von WALLACH aus Dihydropulegenon erhaltenen; sie bildet sich aber nur aus Buccokampfer in gröfseren Mengen. — Bei der Oxydation einer Acetonlsg. des Diosphenols mit $KMnO_4$ entsteht intermediär die S. VII., die aber unter Abspaltung von W. alsbald in eine *Säure* $C_{10}H_{14}O_3$ (VIII.) übergeht.

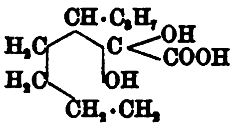
V.

VI.

VII.

VIII.


Tafeln aus W.; F. 104—105°; Kp_{14}. 187—193°; D^{20}. 1,0767; n_D = 1,47936; das Ag-Salz ist in W. l. — *Oximsäure*, $C_{10}H_{14}O_2 : N{\cdot}OH$, F. 182°. — Das neben der CO-Gruppe stehende Hydroxyl des Buccokampfers beeinflufst die Reaktionsfähigkeit der ersteren mit den üblichen Reagenzien auf Carbonylreste sehr erheblich; so gelang es nicht, ein Semicarbazon zu gewinnen, und auch mit Phenylhydrazin liefs sich nur ein sehr leicht veränderliches Derivat erzielen. Das *Oxim* $C_{10}H_{17}ON$ ist dagegen gut charakterisiert; Vff. fanden den F. 125°, während KONDAKOW und BACHTSCHIEW 156° angeben. — Die von SHIMOYAMA beschriebenen Äther u. Acylderivate des Diosphenols sind vermutlich nicht ganz rein gewesen; Vff. erhielten ein *Acetylderivat*, $C_{12}H_{18}O_3$, vom Kp_{13}. 138—143°; D^{20}. 1,034 und n_D = 1,4848, sowie ein *Benzoylderivat*, $C_{17}H_{20}O_3$, vom Kp_{11}. 218—219° und ein *Phenylurethan* vom F. 41°. — Die Ester liefern beim Verseifen den Buccokampfer zurück; ihre CO-Gruppe reagiert ebenfalls sehr schwer mit Semicarbazid. — Beim Kochen des Buccokampfers mit alkoh. KOH will SHIMOYAMA eine S. $C_{10}H_{18}O_3{\cdot}H_2O$ vom F. 96—97° erhalten haben; Vff. konnten dieses Prod. nicht wiedergewinnen, beobachteten vielmehr, als sie die Rk. bei 150—160° vornahmen, die reichliche B. einer *Alkoholsäure*, $C_{10}H_{18}O_3$ (X.), die durch H_2O-Abspaltung aus der zunächst entstehenden S. IX. hervorgeht. Die Alkoholsäure gehört zu den am schönsten kristallisierenden Verbb. der Terpenreihe; Nadeln aus W.; F. 94°; Kp_{14}. 167—168°; das Ag-Salz ist wl. — *Methylester*, $C_{11}H_{20}O_3$, Kp_{13}. 104—105°; D^{20}. 1,0008; n_D = 1,45512. — *Äthylester*, $C_{12}H_{22}O_3$, Kp_{12}. 120°; D^{20}. 0,984; n_D = 1,45162. — *Acetylverb. des Äthylesters*,

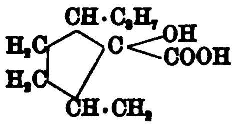
$C_9H_{16}(O\cdot COCH_3)\cdot COOC_2H_5$, Kp_9. 125—130°; D^{20}. 1,01; n_D = 1,45112. — Beim Erwärmen mit PbO_2 + Essig- oder Schwefelsäure wird die Alkoholsäure X. zu *Dihydrokampferphoron* (*Dihydropulegenon*; XI.) oxydiert; Kp_{12}. 64—65°; D^{20}. 0,893; n_D = 1,4446. — *Semicarbazon*, $C_9H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, F. 195°. — Behandelt man die Alkoholsäure X. mit konz. HCl im Rohr bei 150—160°, so bildet sich unter anderem ein *Oxyd*, $C_9H_{18}O$ (?); Kp_{14}. 63°; D^{20}. 0,893; n_D = 1,449 62; läßt sich unzers. über Kalium destillieren.

Synthese des Buccokampfers. Aus den eingangs angeführten Gründen erscheint der Buccokampfer als die Enolform des *p-Menthandions-2,3* (II.); diese Verb. hat MARTINE (Ann. Chim. Phys. [8] **3**. 49; C. **1904**. II. 1043) aus dem Benzylidenmenthon gewonnen, während Vff. bei ihrer Darst. vom *Oxymethylenmenthon* (XII.) aus-

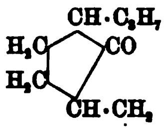
IX.



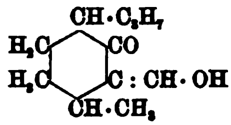
X.



XI.



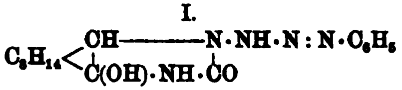
XII.



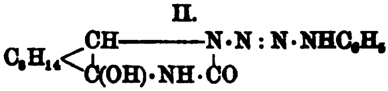
gingen. Wird dieser Ketonalkohol (Kp_{11}. 120°; D^{20}. 0,994; n_D = 1,49668) in saurer Fl. — am besten jedoch durch vorsichtige Anwendung von Ozon bei Ggw. von W. — oxydiert, so isomerisiert sich das primär entstehende Diketon gleich partiell zum Diosphenol; diese Umwandlung läßt sich durch saure, wie durch alkal. Mittel vervollständigen, und das synthetische Prod. erweist sich dann in allen Eigenschaften — vor allem durch die intensive Färbung mit $FeCl_3$ und die Löslichkeit in Alkalien — mit dem Naturprod. identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1158—70. 24/3. [10/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Martin Onslow Forster, *Studien in der Kampfanreihe. 21. Teil. Benzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer und seine Derivate.* Wenn man ein Diazoniumsalz zu einer wss. Lsg. von Kampforyl-ψ-semicarbazidnitrat fügt, erhält man das entsprechende Derivat des *Benzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfers* (I.) Diese sogen. *Diazo-ψ-semicarbazine* wurden aus verschiedenen diazotierten Basen dargestellt. Sie sind charakterisiert durch die Leichtigkeit, mit der sie durch verd. Alkalien in Kampforyl-ψ-carbamid u. das entsprechende Benzolazoimid gespalten werden. Sie sind offenbar Individuen von der angegebenen Konstitution und nicht feste Lsgg. zweier tautomeren Modifikationen und ähneln mehr den Buzylenderivaten als den Diazoaminoverbb. Es wurde versucht, die tautomere Verb. (II.) aus Kampforylnitroso-

I.



II.



ψ-carbamid u. Phenylhydrazin darzustellen, jedoch vergeblich, weil hierbei aus dem Nitroso-ψ-carbamid Cyansäure abgespalten wird. Von den erhaltenen Diazo-ψ-semicarbazinen sind die Derivate des o-, m- und p-Nitranilins intensiv gefärbt, das des Anilins schwach, aber deutlich gelb, die des Toluidins, Chlor- u. Bromanilins aber schneeweiß. Vf. hält dieselben aber trotzdem für strukturidentisch u. wendet sich gegen die von ARMSTRONG u. ROBERTSON (J. Chem. Soc. London **87**. 1272; C. **1905**. II. 327. 1339) ausgesprochenen Ansichten über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution verschiedener Kampferderivate.

Benzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer (I.), $C_{17}H_{23}O_2N_5$. 5 g Anilin in 75 ccm 10%iger HCl werden diazotiert und zu 15 g Kampforyl-ψ-semicarbazidnitrat in 100 ccm W. gegeben. Hellgelbe Nadeln durch Fällen mit W. aus k. alkoh. Lsg.

F. unscharf, bis 191°, je nach der Art des Erhitzens. $[\alpha]_D = 235,8°$ in 1,2%iger alkoh. Lsg. Wird am Licht tief gelb unter Spaltung in *Kampforyl-ψ-carbamid* u. *Phenylazoimid*. Dieselbe Spaltung tritt schneller durch Alkali ein. Das Diazo-ψ-semicarbazin ist unl. in sd. Bzl., wl. in k. Chlf., ll. in A., l. in konz. Säuren unter Schäumen, in HNO_3 in blauer, dann grüner, in H_2SO_4 mit roter, beim Verdünnen grüner Farbe. Natriumnitritlsg. u. verd. Eg. liefert eine Nitrosoverb., festes Nitrit in Eg., dagegen die p-Nitroverb. (s. später). Kalter Eg. allein liefert ein unbeständiges Acetat in weißen Nadeln, das mit W. dissociiert; auch Pyridin liefert eine Verb., die aber leicht verharzt. Mit Quecksilberacetamid in alkoh. Lsg. entsteht ein gelber Nd., der noch näher untersucht werden soll, unl. in A., Ä. und PAe., ll. in h. Bzl. und k. Chlf.; zeigt Mutarotation.

o-Nitrobenzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer, $C_{17}H_{22}O_4N_6$. Aus 2 g diazotiertem o-Nitroanilin und 4 g ψ-Semicarbazidnitrat in W. Rote Nadeln aus Chlf., F. 160° unter Zers.; unl. in PAe., swl. in Ä. u. Bzl., l. in h. Essigester u. Chlf. Die alkoh. Lsg. gibt mit ammoniakal. $AgNO_3$ tiefrote Färbung. Gibt keinen Nd. mit Quecksilberacetamid. Alkali zers. unter B. von o-Nitrophenylazoimid. — *m-Nitrobenzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer*, $C_{17}H_{22}O_4N_6$. Orangegelbe Nadeln aus A.; erweicht bei 135°; F. 170° unter Zers.; unl. in PAe., wl. in Ä., Bzl., Chlf., swl. in A. Gibt mit Quecksilberacetamid einen orangefarbigen Nd.; zers. sich mit Alkali unter B. von m-Nitrophenylazoimid. — *p-Nitrobenzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer*, $C_{17}H_{22}O_4N_6$. Hellrote Nadeln aus verd. A., die bei 145° hellgelb werden und bei ca. 170° schm. Verhält sich analog der vorigen Verb. — *p-Toluoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer*, $C_{18}H_{25}O_2N_5$. Aus 6 g diazotiertem p-Toluidin und 16 g Kampforyl-ψ-semicarbazidnitrat in W. Alkoholhaltige, farblose, hexagonale Prismen aus A. F. zuerst 80° unter Verlust von A., dann 163°. $[\alpha]_D = 222,2°$ (0,3468 g in 25 ccm A.), wl. in PAe., ll. in Bzl., Ä. u. Chlf. Gibt mit ammoniakal. $AgNO_3$ u. Quecksilberacetamid gelbe Ndd. Mit Alkali entsteht *p-Tolylazoimid*. — *p-Chlorbenzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer*, $C_{17}H_{22}O_2N_5Cl$. Aus 5 g diazotiertem p-Chloranilin und 11,4 g ψ-Semicarbazid. Farblose Nadeln aus verd. A.; F. 157° nach vorherigem Erweichen und unter Zers.; swl. in sd. PAe., ll. in Ä., Chlf. u. Bzl. $[\alpha]_D = 212,2°$ (0,0972 g in 25 ccm A.). Gibt mit ammoniakal. $AgNO_3$ und mit Quecksilberacetamid orangegelbe oder gelbe Ndd. H_2SO_4 löst magentarot, HNO_3 karminrot, Alkali liefert p-Chlorphenylazoimid. — *p-Brombenzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer*, $C_{17}H_{22}O_2N_5Br$. Aus 4 g diazotiertem p-Bromanilin und 6,8 g Kampforyl-ψ-semicarbazid. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 155—160°. Verbindet sich mit A. $[\alpha]_D = 180,3°$ (0,2738 g in 25 ccm A.). Verhält sich wie vorstehende Verb. und liefert mit Alkali p-Bromphenylazoimid. — *p-Methoxybenzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer*, $C_{18}H_{25}O_3N_5$. Aus 5 g diazotiertem p-Anisidin und 11,7 g des ψ-Semicarbazidnitrats. Braune Nadeln aus A. + W. F. 166° unter Zers., unl. in PAe. und Bzl., swl. in Ä., zll. in Chlf. Reduziert ammoniakal. $AgNO_3$. H_2SO_4 gibt purpurne Färbung, die beim Verdünnen blau wird. Zum Schluß beschreibt **Baly** die Absorptionsspektren der p-Toluol- u. o-Nitrobenzolverb. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 31—33; J. Chem. Soc. London **89**. 222—39. Febr. London. Royal College of Science.) POSNER.

R. Marquis, *Einwirkung der Iminoester und Iminochloride auf die Organomagnesiumverbindungen.* Trägt man Phenyliminobenzoesäuremethylester allmählich in eine 100° h. Toluollsg. von Phenylmagnesiumbromid ein, so bildet sich gemäß der Gleichung:

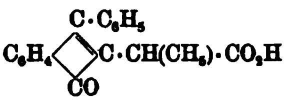
$$C_6H_5\cdot C(OCH_3):NC_6H_5 + C_6H_5MgBr = BrMgOCH_3 + (C_6H_5)_2C:NC_6H_5$$

Benzophenonanil, gelbe Prismen, F. 112°, welches durch sd. verd. HCl leicht zu *Benzophenon* verseift wird; Ausbeute 55%. Diese Rk. ist keine allgemeine. Bei

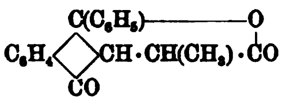
der Einw. von Isoamylmagnesiumbromid auf Phenyliminoessigester, von Propylmagnesiumbromid auf Phenyliminopropionsäureäthylester, von o-Tolylmagnesiumbromid und p-Tolylmagnesiumjodid auf Phenyliminobenzoesäureäthylester bildeten sich nur harzige und teerige Prodd. Isobutylmagnesiumjodid und Phenyliminobenzoesäuremethylester lieferten neben viel Benzanilid eine Spur eines Ketons, F. des Semicarbazons 214°, Benzylmagnesiumchlorid u. Phenyliminobenzoesäureäthylester Desoxybenzoin, aber nur in einer Ausbeute von 10%. — Die Verwendung von *Phenyliminobenzoylchlorid*, $C_6H_5 \cdot C(Cl) : NC_6H_5$, aus Benzanilid und PCl_5, Kp_{31}. 202°, führte zu keinem wesentlich besseren Resultat. Mit Phenylmagnesiumbromid entstanden etwa 30% Benzophenon, während mit Isobutylmagnesiumbromid und p-Tolylmagnesiumjodid das Resultat ein völlig negatives war. Das beste Ergebnis lieferte die Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Phenyliminobenzoylchlorid in äth. Lsg.; durch Verseifung des Reaktionsprod. mittels 10%ig. H_2SO_4 erhält man *Desoxybenzoin* in einer Ausbeute von 60%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 711—13. [19/3.*].) DÜSTERBEHN.

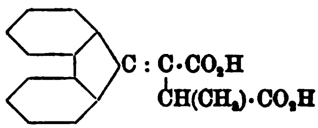
Hans Stobbe u. Ferdinand Gollücke, *Indonisierungen und Anhydrisierungen. Dritte Abhandlung über Indonessigsäuren.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1727; **37**. 1619; C. **1902**. II. 54; **1904**. I. 1418.) Das Verhalten der *α-Methyl-γ,γ-diphenylitakonsäure* (I.) ist ganz analog demjenigen der früher beschriebenen Diphenylitakonsäure. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid bildet sich das *Methyldiphenylitakonsäureanhydrid*, $C_{18}H_{14}O_3$ (Prismen aus CS_2, F. 146°), beim Lösen in k., konz. H_2SO_4 entstehen nebeneinander *γ-Phenyl-α-indonpropionsäure* (II.), orangefarbene

I. $C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_5$ ‖ $HO_2C \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$

II. 

Kristalle aus Bzl., F. 168°) und das *Lakton der γ-Phenyl-γ-oxyhydrindonpropionsäure* (III.) (farblose Tafeln aus Ä., F. 94°).

III. 

IV. 

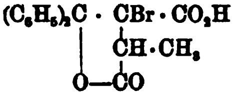
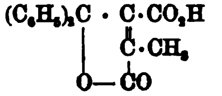
Die aus *Brenzweinsäureester*, *Fluorenon* und Natriumäthylat erhältliche *α-Methyl-γ-diphenylenitakonsäure* (IV.) (gelbe Kristalle aus Chlf., F. 158°) liefs sich durch Acetylchlorid leicht in das *Anhydrid* (grünlichgelb, F. 147—148°, ll. in Chlf., swl. in PAe.) verwandeln. Eine Indonisierung gelang bei dieser S. aber nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1066—69. 24/3. [12/3.].) PRAGER.

Hans Stobbe u. Max Noetzel, *Die α-Methyl-γ,γ-diphenylitakonsäure.* Durch Kondensation von *Brenzweinsäureester* und *Benzophenon* mittels Natriumäthylats erhält man *α-Methyl-γ,γ-diphenylitakon-b-estersäure* (I.). Sie schm., aus CS_2 kristallisiert, bei 143,5—144,5°, ist ll. in Ä., A., Aceton; Ba-Salz, $Ba(C_{20}H_{19}O_4)_2$, Nadeln; Ca-Salz, $Ca(C_{20}H_{19}O_4)_2$, Schuppen, schwerer l. in W., als das Ba-Salz; Ag-Salz, $Ag \cdot C_{20}H_{19}O_4$. Wird die Estersäure mit Natronlauge verseift, so erhält man *α-Methyl-γ,γ-diphenylitakonsäure* (II.), Nadeln aus W., F. 179—180°, ll. in A., Ä., Aceton,

I. $(C_6H_5)_2C : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $CH(CH_3) \cdot CO_2H$ — II. $(C_6H_5)_2C : C \cdot CO_2H$ / $CH(CH_3) \cdot CO_2H$

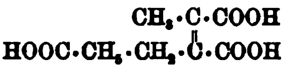
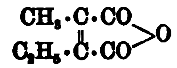
schwerer in Bzl., CS_2; Ba-Salz, $Ba \cdot C_{18}H_{14}O_4$, Schuppen; Ca-Salz, $Ca \cdot C_{18}H_{14}O_4$, Nadeln; Ag-Salz, $Ag_2 \cdot C_{18}H_{14}O_4$.

Durch Bromierung von Methyldiphenylitakonsäure bei Ggw. von W. entsteht *α-Methyl-γ,γ-diphenyl-β-bromparakonsäure* (III.) (Kristalle aus CS_2, F. 174,5°, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., schwerer in Bzl.). Wird diese S. mit W. gekocht, so entsteht durch HBr-Abgabe *α-Methyl-γ,γ-diphenylakonsäure* (IV.), Prismen aus W.,

III.  IV. 

F. 180—181°, ll. in Ä., A., Aceton, Chlf., schwerer in Bzl., CS_2; Ca-Salz, $Ca(C_{18}H_{13}O_4)_2$, Nadeln; Ag-Salz, $Ag \cdot C_{18}H_{13}O_4$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1070—72. 24/3. [12/3.] Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

William Küster, *Über die Konstitution der Hämatinsäuren.* (Mit **H. Galler**, **K. Haas** u. **O. Mezger**.) Nach einer früheren Mitteilung des Vfs. (LIEBIGs Ann. **315**. 174; C. **1901**. I. 475) sind die Hämatinsäuren $C_8H_{10}O_6$ und $C_8H_9O_4N$ als das Anhydrid und Imid einer Carboxymethyläthylmaleïnsäure aufzufassen, in der die Stellung des Carboxyls noch zu ermitteln blieb. Dieser S. kommt nach den neueren Verss. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2948; C. **1902**. II. 1051) die Konstitution einer *γ-Penten-α,γ,δ-tricarbonsäure* (I.), an deren benachbarten COOH-Gruppen die

I.  II. 

Anhydrid-, bezw. Imidbildung sich vollzieht, aus folgenden Gründen zu. — Das aus den Hämatinsäuren durch NH_3 bei 130° erhaltene Imid $C_7H_9O_2N$ ist das synthetisch gewonnene Methyläthylmaleïnsäureimid. Dasselbe Prod. bildet sich bei der trocknen Dest. der S. $C_8H_9O_4N$. — Das bei der Verseifung des Imids $C_7H_9O_2N$ und bei der Dest. der S. $C_8H_8O_5$ entstehende Anhydrid $C_7H_8O_3$ ist das auch synthetisch dargestellte Methyläthylmaleïnsäureanhydrid. — Die Oxydation der S. $C_8H_8O_5$ in schwefelsaurer Lsg. mit $KMnO_4$ oder in essigsaurer Lsg. mit $Na_2Cr_2O_7$ liefert Bernsteinsäure. — Die Eigenschaften und die Leitfähigkeit der bei der Reduktion der S. $C_8H_8O_5$ erhaltenen stereoisomeren Hämotricarbonsäuren $C_8H_{12}O_6$ sprechen gegen das Vorliegen von Tricarballylsäuren. — Das Anhydrid $C_7H_8O_3$ ist ein Derivat einer symmetrisch bisubstituierten Maleïnsäure, da es bei der Reduktion die stereoisomeren Formen der Methyläthylbernsteinsäure gibt, von denen die eine rein isoliert und identifiziert werden konnte. — Während die Hämatinsäure $C_8H_8O_5$ in alkal. Lsg. durch Na-Amalgam kaum verändert wird, kann die Reduktion mit diesem in saurer Lsg., sehr glatt mit Zinkstaub und Essigsäure durchgeführt werden. Auch hierin zeigt die Hämatinsäure ihre Zugehörigkeit zu den substituierten Maleïnsäuren, für deren Verhalten bei der Reduktion der Vf. mehrere Beispiele anführt. — Eine endgültige Entscheidung, welcher der beiden Hämotricarbonsäuren die fumaroide, bezw. maleïnoide Form zukommt, kann nach den bisherigen Ergebnissen nicht getroffen werden. Entgegen der früher gewählten Bezeichnung faßt der Vf. die S. vom F. 175° als die fumaroide oder para-Form, die S. vom F. 141° als die maleïnoide oder meso-Form auf.

Experimenteller Teil. Bei dem Vers., das *Methyläthylmaleïnsäureanhydrid* (II.) nach dem Verf. von FITTIG und PARKER (LIEBIGs Ann. **267**. 204) aus Brenzweinsäure und Brenztraubensäure in Ggw. von Acetanhydrid und Na-Acetat darzustellen, wurde Pyrotritarsäure, $C_7H_8O_3$, erhalten. — Man gibt zu 17,5 g Äthylacetessigester, 52,5 g Ä. und 18,5 g KCN allmählich 22 ccm HCl (D. 1,21), läßt das Gemisch 8 Tage in der Kälte stehen, verseift nach dem Abdestillieren des Ä. das Nitril durch 12-stdg. Erwärmen mit 100 ccm konz. HCl auf dem Wasserbade und

erhitzt dann die hierbei erhaltene Methyläpfelsäure sehr langsam. Die bei 140 bis 230° übergehenden Anteile gaben bei wiederholter Dest. zwischen 220 u. 230° das rohe *Methyläthylmaleïnsäureanhydrid* in durchschnittlich 40°/₀ Ausbeute. Die weitere Reinigung erfolgte über das Ba-Salz. Das Anhydrid ist ein öliges, stark lichtbrechendes Öl, Kp_{763}. 229,7—230,7° (korr.), D^{15}. 1,31; ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, Bzl., Essigester und PAe., wl. in h. W.; elektrische Leitfähigkeit *K.* = 0,0094 bei 25°; es besitzt einen an Juchtenleder erinnernden Geruch; seine wss. Lsg. reagiert schwach sauer. Die mit NH_3 neutralisierte Lsg. gibt mit $ZnSO_4$, $FeSO_4$ u. $CuSO_4$ oder Cu-Acetat in der Wärme Fällungen. — $Ba \cdot C_7H_8O_4 + H_2O$. Fettglänzende Tafeln. — $Ca \cdot C_7H_8O_4 + H_2O$. Fettglänzende Blättchen. — $Ag_2 \cdot C_7H_8O_4$. Amorpher, ziemlich lichtbeständiger, in W. kaum l. Nd. — Der *Dimethylester der Methyläthylmaleïnsäure*, $C_9H_{14}O_4$, wurde aus dem Ag-Salz und CH_3J auf dem Wasserbade erhalten; fast farblose Fl., Kp. 235°. — Beim Einleiten von gasförmigem NH_3 in die ätherische Lsg. von 1,5 g Anhydrid fiel das *Ammoniumsalz des Monoamids der Methyläthylmaleïnsäure*, $(CH_3)(CONH_2)C : C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot NH_4$, als weißer, voluminöser, in W. l. Nd. aus. — Beim 3-stdg. Erhitzen von 1 g Anhydrid mit 10 ccm bei 0° gesättigten NH_3 auf 130° entstand das *Methyläthylmaleïnsäureimid*, $C_7H_9O_2N$; Kristalle aus ganz verd. NH_3, F. 66—67°, sublimiert bei stärkerem Erhitzen, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Essigester, PAe. u. CS_2, swl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen; der Geruch erinnert an Juchtenleder.

Die Einw. von alkoh. NH_3 auf die Hämatinsäure $C_8H_9O_4N$ wurde wie bei den früheren Verss. bei 130° im Rohr ausgeführt, da ein höheres und längeres Erhitzen keinen Vorteil brachte. Der von carbaminsaurem NH_3, nicht, wie früher angegeben, Ammoniumcarbonat durchsetzte Sirup gab an Na_2CO_3-Lsg. die Prodd. saurer Natur, im wesentlichen unveränderte Hämatinsäure, $C_8H_9O_4N$, ab. Das aus der Na_2CO_3-Lsg. durch Ä. isolierte *Imid* $C_7H_9O_2N$ erwies sich in seinen Eigenschaften als identisch mit dem synthetischen Imid der Methyläthylmaleïnsäure. Das aus dem Imid $C_7H_9O_2N$ durch Verseifen mit BaOH erhaltene Anhydrid $C_7H_8O_3$ glich in seinen Eigenschaften, Salzen u. Derivaten den des Methyläthylmaleïnsäureanhydrids vollkommen. — Bei der trocknen Dest. von 5 g des Imids $C_8H_9O_4N$ gingen die Hauptanteile unter CO_2-Entw. zwischen 187 und 191° über; das sirupöse Destillat gab bei nochmaliger Dest. unter 40 mm Druck das Imid der Methyläthylmaleïnsäure. — Da zwei verschiedene Methoden von der Hämatinsäure zu demselben Prod. führen, so ist eine Umlagerung bei der CO_2-Abspaltung aus der Hämatinsäure wenig wahrscheinlich. — Bei der Dest. der Hämatinsäure $C_8H_8O_5$ unter vermindertem Druck sublimierte sie unzers. zwischen 110 u. 120°. — Auch beim Erhitzen im evakuierten Rohr auf 200° wurde sie nicht verändert. — Bei ihrer Dest. unter n. Druck entwickelte sich bei 150° CO_2, und ging bei 220° ein gelbliches Öl über, in dem durch Dest. mit Wasserdampf das *Anhydrid* $C_7H_8O_3$ von der nicht flüchtigen Hämatinsäure getrennt wurde. Nach seinen Eigenschaften u. Salzen ist es identisch mit dem synthetischen Anhydrid der Methyläthylmaleïnsäure.

5 g der S. $C_8H_8O_5$ wurden in 150 ccm W. gel. und nach Zugabe von 16 ccm 20°/₀ig. H_2SO_4 bei 0° mit einer wss. Lsg. von 3,5 g $KMnO_4$ oxydiert. Aus der sauren Lsg. wurde durch Dest. mit Wasserdampf eine nicht näher charakterisierte S. und durch Ausäthern wenig Bernsteinsäure neben reichlichen Mengen unveränderter Hämatinsäure erhalten. — 5 g $C_8H_8O_5$, welche in 25 ccm W. und 8,7 g Eg. gelöst waren, wurden mit einer Lsg. von 5,5 g $Na_2Cr_2O_7$ innerhalb zweier Tage teils bei Zimmertemperatur, teils bei 60—70° oxydiert. Der durch Ausäthern der sauren Lsg. und Abdampfen des Ä. gewonnene Rückstand gab ein Phenylhydrazon (vielleicht der Brenztraubensäure), das in Nadelbüscheln vom F. 150° kristallisierte und die BÜLOWsche Rk. gab. In der ausgeätherten, schwach essigsauren Lsg. wurden

nach dem Zusatz von verd. H_2SO_4 und Verjagen der Essigsäure Hämatinsäure und Bernsteinsäure nachgewiesen.

In den folgenden Kapiteln bespricht der Vf. ausführlich die von ihm u. seinen Mitarbeitern angestellten Reduktionsverss. der Hämatinsäuren. Bereits 1898—99 hatte KÖLLE (Dissert. Tübingen 1898) aus der rohen Hämatinsäure $C_8H_9O_4N$ und aus der S. $C_8H_8O_5$ durch HJ (D. 1,19) bei 150° die bei 145° schm. *Hämotricarbonsäure*, $C_8H_{12}O_6$, erhalten u. durch ihre Eigenschaften u. Salze (vgl. unten) charakterisieren können. Bei der Wiederholung des Vers. durch den Vf. wurde die bei 175—176° schm. *Hämotricarbonsäure* aufgefunden und später durch MEZGER aus ihren Mutterlaugen durch eine mühsame fraktionierte Kristallisation aus W. auch die niedrigschmelzende S. isoliert. — Durch Na in amylalkoh. Lsg., sowie durch Na-Amalgam in NaOH-Lsg. wurde die S. $C_8H_8O_5$ nur sehr langsam reduziert. — Bei der Einw. von Na-Amalgam auf 2 g der S. $C_8H_8O_5$ wurden in verd. schwefelsaurer Lsg. bei höchstens 7° beide Hämotricarbonsäuren gewonnen. — Zweckmäßig reduzierte MEZGER eine Lsg. von 1 Tl. $C_8H_8O_5$ in 15 Tln. w. W. u. 4 Tln. 80%ig. Essigsäure mit 2 Tln. Zinkstaub, fällte in der filtrierten essigsauren Lsg. das Zn durch H_2S u. dampfte das Filtrat des ZnS stark ein. Aus der Lsg. kristallisierte nach einiger Zeit die Hämotricarbonsäure vom F. 175—176° aus; aus ihren Mutterlaugen wurde dann durch weiteres Einengen und fraktionierte Kristallisation die bei 140—141° schm. S. erhalten. Einfacher konnte durch Eindampfen der Mutterlauge der hochschm. S. u. Erhitzen des Rückstandes auf 180—190° die niedrigschm. S. erhalten werden, da diese hierbei aus jener gebildet wurde. — Die *Hämotricarbonsäure vom F. 140—141°*, $C_8H_{12}O_6$, kristallisiert in zu Rosetten vereinigten Nadeln; 1 Tl. löste sich in 7 Tln. W., bezw. 29,7 Tln. Essigester von 10°; elektr. Leitfähigkeit bei 25° *K.* = 0,02108. — $(C_8H_9O_6)_2Ba_3 + H_2O$. Spröde, glasige Masse. — $(C_8H_9O_6)_2Cu_3$. Blaugrüner Nd. — $C_8H_9O_6Ag_3$. Amorpher Nd. — $(C_8H_9O_6)_2Cd_3 + 2H_2O$. Weißes Pulver. — $(C_8H_9O_6)_2Ca_3 + H_2O$. Gummiartige, spröde Masse. — Na-Salz. Glasige, spröde Masse. — NH_4-Salz. Sirupös. — Die S. gab in wss. neutraler Lsg. mit $ZnSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$ beim Erwärmen Ndd., die sich beim Erkalten wieder lösten, mit $FeSO_4$ einen bleibenden Nd. — Der *Methylester*, $C_{11}H_{18}O_6$, aus dem Ag-Salz u. CH_3J in Ä. dargestellt, wurde als gelbliches Öl vom Kp. 293° erhalten. — Aus der S., bezw. ihrem Chlorid oder Ag-Salz konnte mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid weder durch Kochen, noch durch Erhitzen auf höhere Temperatur eine Anhydrosäure erhalten werden.

Die *Hämotricarbonsäure vom F. 175—176°*, $C_8H_{12}O_6$, kristallisierte in Nadelbüscheln; 1 Tl. löste sich in 74,6 Tln. W. oder 148,75 Tln. Essigester von 10°; elektrische Leitfähigkeit bei 25° *K.* = 0,02274. — $(C_8H_9O_6)_2Ba_3 + H_2O$. Spröde, gummiartige Masse. Die S. verhielt sich gegen Salzlsg. wie die niedrigschm. S. — Der *Methylester*, $C_{11}H_{18}O_6$, wurde aus dem Ag-Salz u. CH_3J erhalten, F. 175—176°. — Bei 5-stdg. Erhitzen mit Acetylchlorid ging die S. in die bei 140—141° schm. über; zu demselben Resultat führt 10-stdg. Erhitzen der S. mit W. oder verd. HCl auf 200° oder 3-stdg. Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 180°.

Bei 10-stdg. Kochen von 5 g der S. $C_8H_9O_4N$ mit 100 ccm 60%ig. HJ und 5 g Jodphosphonium entstanden beide Hämotricarbonsäuren. — Die Reduktion der S. $C_8H_9O_4N$ mit Zinkstaub und Essigsäure wurde entsprechend der der S. $C_8H_8O_5$ durchgeführt. Aus dem Sirup, der durch Eindampfen der von ZnS abfiltrierten Lsgg. erhalten wurde, konnte nach dem Lösen in W. u. teilweisen Neutralisieren mit Alkali durch Ä. eine Verb. vom F. 80—83° isoliert werden, die annähernd die Zus. $C_8H_{11}O_4N$ besaß. — $C_8H_9O_4NAg_2$. Weiße, amorphe M. — $(C_8H_{10}O_4N)_2Ca + 2H_2O$. — Durch Verseifen des aus seinem Ag-Salz durch HCl regenerierten Imids $C_8H_{11}O_4N$ hatte MEZGER die hochschm. Hämotricarbonsäure erhalten. Bei der Wiederholung der Verseifung konnte der Vf. nach dem Erwärmen des fast reinen

Imids (F. 80—83°) mit 50%ig. H_2SO_4 auf 80° neben wenig hochschm. Hämotricarbonsäure die niedrigschm. als hauptsächliches Reaktionsprod. isolieren. Letztere ist demnach die primär aus dem Imid hervorgehende Verb., in ihr liegt die maleïnoide Form vor.

Die Lsg. von 1 g Methyläthylmaleïnsäureanhydrid in 60 ccm lauem W. u. 6 g konz. Essigsäure wurde mit Zinkstaub auf dem Wasserbade reduziert, die Lsg. wie oben angegeben von Zn befreit u. stark eingeengt. Aus dem sich ausscheidenden, unscharf schm. Gemenge wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus sd. W. die fumaroide Form der *Methyläthylbernsteinsäure,* $C_7H_{12}O_4$ (F. 174—175°), isoliert. — Die Reduktion des Anhydrids in verd., schwefelsaurer Lsg. durch Al-Amalgam führte zu derselben S.; die Reduktion durch Na-Amalgam in alkal. Lsg. gab kein brauchbares Resultat. (LIEBIGs Ann. **345**. 1—59. [20/11. 1905.] Stuttgart. Chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) SCHMIDT.

Maurizio Padoa, *Über die Hydrierungsprodukte des Pyrrols mittels reduzierten Nickels.* Trotz der vielen bekannten Bildungsweisen ist das *Pyrrolidin* noch eine verhältnismäfsig schwer zugängliche Substanz. Vf. versuchte es daher nach der Reduktionsmethode von SABATIER und SENDERENS (Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation etc. 1905) zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde über das K-Salz gereinigtes Pyrrol, Kp. 130°, mittels eines Kapillarrohres in ein Rohr gebracht, so dafs es in Berührung mit den w. Wänden des Rohres sich verflüchtigte und etwa 5 ccm in einer Stunde übergingen. Das Nickel wurde nach den Angaben der französischen Forscher durch Reduktion von $NiCO_3$ mit H bei 350° bereitet; der angewandte elektrolytische H wurde noch über glühenden Platinasbest und durch eine DRECHSELsche Waschflasche mit H_2SO_4 geleitet und das Ni-enthaltende Rohr bei 180—190° gehalten. Dabei wurden etwa 25% *Pyrrolidin* gewonnen, identifiziert durch sein Au-Salz, F. 206°, Pt-Salz, gelbe Nadeln, F. gegen 200° unter Zers., und das *Pikrat,* F. 112°. Die daneben entstehende weniger flüchtige *Base* ist nach der Analyse ihres *Pikrats,* $C_8H_{15}NC_6H_3O_7N_3$, aus A. gelbe Nadeln, F. 123°, swl. in k. W., anscheinend ein *Hexahydroindolin.* — Bei Einw. von reduziertem Ni auf ein Gemisch von H u. Bzl.-Dämpfen erhielt Vf., wie bereits SABATIER u. SENDERENS, in guter Ausbeute *Cyklohexan.* (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 219 bis 223. 18/2.* Bologna. Allgem. Chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

G. Minunni u. G. Lazzarini, *Über die 5-Methyl-1-phenyl-3-oxyphenylpyrazol-4-carbonsäure und ihr Lakton.* (Vgl. S. 139 u. 1353.) *Lakton der 5-Methyl-1-phenyl-3-oxyphenylpyrazol-4-carbonsäure,* $C_{17}H_{12}O_2N_2$. B. Bei etwas 1-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 10 g o-Oxybenzalphenylhydrazon und 10 g Acetessigester mit $ZnCl_2$-Stückchen auf 130—135°. (Ausbeute an Reinprod. etwa 50% der Theorie.) Aus A. feine weifse Nadeln, F. 182—183°, fast unl. in k. W., swl. in sd. W. und Lg., wl. in k., ll. in w. A., Ä., Bzl., sll. in Chlf. u. Aceton. Geht bei etwa 1-stdg. Erhitzen (10 g) mit 200 ccm alkoh. 10%ig. KOH am Rückflufskühler im Wasserbade und durch Zers. des gebildeten K-Salzes mit HCl in die freie *Säure* $C_{17}H_{14}O_3N_2$ über; aus A. weifse dünne Nadeln, F. ca. 160° unter Gasentw., unl. in W. und Lg. auch in der Wärme, l. in A. u. Bzl., sll. in Chlf., Ä. und Aceton. Bildet beim Erhitzen auf 200° oder bei Einw. von Benzoylchlorid bei Wasserbadtemperatur das Lakton zurück. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 136—38. 21/1.* Sassari. Chem.-pharmaceut. und toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

G. Bargellini, *Kondensationsprodukte der Rhodaninsäure mit Aldehyden.* Die von NENCKI (J. f. pr. Chem. [2] **16**. 1) entdeckte, von LIEBERMANN und LANGE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 1594) sowie von MIOLATI (LIEBIGs Ann. **262**. 82) in

ihrer Konstitution aufgeklärte *Rhodaninsäure*, $C_3H_3ONS_2$ (Formel I.) gibt nach NENCKI mit Aldehyden Kondensationsprodd. (Formel II. R = Aldehydrest). Vf. hat diese Rk. näher studiert, in der Absicht, auf diesem Wege nach dem Vorgang von BONDZYNSKI (Monatshefte f. Chemie 8. 349) substituierte *Zimtsäuren* zu erhalten. Die aus den Aldehyden erhaltenen Verbb. besitzen saure Eigenschaften, lösen sich leicht in NaOH unter allmählicher Veränderung u. liefern in alkoh. Lsg. mit Bleiacetat, bezw. ammoniakal. $AgNO_3$ die entsprechenden Salze. — *Propion-*, *Butyl-*, *Isovalerian-*, *Önanthaldehyd*, *Glyoxal*, *Chloral*, *Aceton*, *Methylnonylketon*, *Acetessigester*, *Acetophenon* u. *Benzil* reagieren mit Rhodaninsäure nicht bei Ggw. von H_2SO_4 oder HCl; mit NaOH als Kondensationsmittel geben *Chloral*, *Bromal* u. *Butylchloral* rote Färbungen, ähnlich wie sie ZIPSER u. ANDREASCH (Monatshefte f. Chemie **25**. 159; C. **1904**. I. 894) beobachtet haben. Die aus aromatischen Aldehyden und Rhodaninsäure erhaltenen Verbb. geben auf Wolle oder Seide gelbe, jedoch wenig beständige Färbungen.

Experimenteller Teil. Zur Darst. der in folgendem beschriebenen Verbb. wurden zur Lsg. von 1 Tl. Rhodaninsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Aldehyd in 5—10 Tln. A. 3 Tle. konz. H_2SO_4, bezw. 5—10 Tle. HCl, D. 1,19, gefügt und $^1/_2$—1 Stde im Wasserbade erhitzt. (Ausbeuten 80—90% und darüber; bei Anwendung von sirupöser H_3PO_4 als Kondensationsmittel weit geringer.) — *Benzylidenrhodaninsäure* (Formel III.), ll. in A., Amylalkohol, Essigsäure, Essigester,

I. $\begin{matrix} CH_2—S \\ | \\ CO—NH \end{matrix}>CS$ II. $\begin{matrix} R:C——S \\ | \\ CO—NH \end{matrix}>CS$ III. $\begin{matrix} C_6H_5CH:C——S \\ | \\ CO—NH \end{matrix}>CS$

Aceton, Chlf., Bzl., unl. in Lg., zeigt die von NENCKI angegebenen Eigenschaften. Die aus Salicylaldehyd bereitete *o-Oxybenzylidenrhodaninsäure*, $C_{10}H_7O_2NS_2$, bildet gelbrote Nädelchen, ll. in A., Amylalkohol, Essigsäure, Essigester, Aceton, etwas weniger löslich in Chlf. und Bzl., unl. in Lg., F. 218—219° unter Zers. ZIPSER gibt (Monatshefte f. Chemie **23**. 958; C. **1903**. I. 284) F. 200° unter Zersetzung an. Die isomere *m-Säure*, $C_{10}H_7O_2NS_2$, bildet aus verd. A. gelbgrüne Nadeln, ll. in A., Essigsäure, Essigester, Aceton, wl. in Bzl. und Chlf., unl. in Lg. F. 244 bis 245°. Das *p-Isomere*, $C_{10}H_7O_2NS_2$, gibt aus wss. A. gelbrote Nädelchen, F. 260°, von denselben Löslichkeitsverhältnissen, wie die beiden Isomeren. — Die aus Anisaldehyd gewonnene *p-Methoxybenzylidenrhodaninsäure*, l. in A., Essigsäure, Essigester, Ä., Aceton, wl. in Bzl. u. Chlf., unl. in Lg., schm. bei 230—242° unter Zers. (ANDREASCH und ZIPSER [l. c.] wohl infolge eines Druckfehlers, 130—142°). — Die aus p-Homosalicylaldehyd gewonnene *2-Oxy-5-methylbenzylidenrhodaninsäure*, $C_{11}H_9O_2S_2N$, bildet aus verd. A. Nädelchen, ll. in A., Essigsäure, Essigester, Ä., Aceton, l. in Bzl. u. Chlf., unl. in Lg., F. 217—218° unter Zers. — Die aus Vanillin erhaltene *4-Oxy-3-methoxybenzylidenrhodaninsäure* bildet gelbe Nädelchen (aus Essigsäure), $C_{11}H_9O_3S_2N$, ll. in Essigsäure, etwas weniger l. in A., Essigester u. Aceton, noch weniger l. in Ä., Bzl. u. Chlf., unl. in Lg., F. 227—230°. — Die aus Piperonal erhältliche *Methylen-3,4-dioxybenzylidenrhodaninsäure* gibt aus Essigsäure orangegelbe Nädelchen, $C_{11}H_7O_3S_2N$, wl. in A., Ä., Aceton, Bzl., Chlf., mehr l. in Amylalkohol, Essigsäure u. Essigester; verwandeln sich bei 256—258° in eine schwarze, halbgeschm. M. (F. nach ANDREASCH u. ZIPSER 245°). — Die aus Zimtaldehyd gewonnene *Cinnamylidenrhodaninsäure* bildet aus A. gelbe Nädelchen, $C_{12}H_9ONS_2$, ll. in A., Essigsäure, Bzl., Aceton, etwas weniger l. in Ä., Essigester u. Chlf., unl. in Lg., F. 220—221°, nach ZIPSER 208—211° unter Zers. Mit Br liefert diese S. in Chlf.-Lsg. eine gelblichweiße *Verb.*, F. 160° unter Zers. — Aus Furfurol (5 g) in 50 ccm A. und 6 g Rhodaninsäure läßt sich durch ein ccm einer 40%ig. NaOH das entsprechende *Kondensationsprodukt* durch baldiges Ansäuern mit HCl ge-

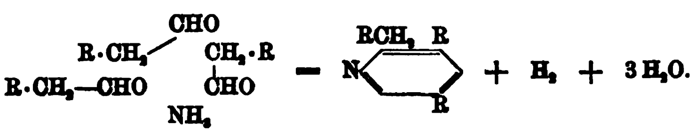
winnen, aus A. gelbe Nadeln, $C_8H_5O_2NS_2$, ll. in A., Essigsäure, Aceton, Ä., Chlf., wl. in Bzl., unl. in Lg., bei 220° beginnend sich zu zersetzen und bei 230° völlig geschmolzen. Mit H_2SO_4 oder HCl gelang die Kondensation nicht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 35—43. 7/1.*) Roth-Breslau.

G. Bargellini, ***Kondensationsprodukte der Rhodaninsäure mit Aldehyden.*** (Forts. vom vorst. Ref.) Die bereits von Bondzynski (l. c.) bereitete *2-Nitrobenzylidenrhodaninsäure*, F. 188—189°, wird von $FeSO_4$ in ammoniakal. Lsg. zur *o-Aminobenzylidenrhodaninsäure*, aus wss. A. rote Kristalle, die bei 200° gelb werden und bei 265—269° sich zers., reduziert. Die isomere *3-Nitrosäure*, $C_{10}H_6O_3N_2S_2$, bildet gelbe Nädelchen, die bei 245° anfangen sich zu zers. und bei 255° völlig geschm. sind; unl. in Lg., l. in Bzl., Ä., Chlf., mehr l. in A., Essigsäure, Essigester und Aceton. Die aus der alkoh. Lsg. von Rhodaninsäure u. p-Dimethylaminobenzaldehyd durch konz. H_2SO_4 erhaltene *4-Dimethylaminobenzylidenrhodaninsäure*, blutrote Nädelchen, beginnt bei 240° zu schm. und ist erst bei etwa 270°, nach Andreasch und Zipser zwischen 200—246° geschm.; unl. in Lg., l. in Chlf., Ä., Bzl., mehr l. in A., Essigsäure und Aceton. — *4-Isopropylbenzylidenrhodaninsäure*, $C_{13}H_{13}ONS_2$, aus Rhodaninsäure und Cuminaldehyd bei Ggw. von konz. H_2SO_4, rote Nädelchen (aus verd. A.), bezw. gelbes Pulver, F. 154—157°, unl. in Lg., l. in Bzl. und Ä., ll. in Chlf., A., Essigsäure u. Aceton. — *4-Oxy-2-methyl-5-isopropylbenzylidenrhodaninsäure*, $C_{14}H_{15}O_2S_2N$ = $SC[:CHC_6H_2(CH_3)(OH)(C_3H_7)]CONHCS$, aus Rhodaninsäure und Timotinaldehyd (vgl. Kobek, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2096) in alkoh. Lsg. bei Ggw. von H_2SO_4 oder HCl; lange, wollige Kristalle (aus verd. A.), F. 220—221°, ll. in A., Ä., Essigester, Essigsäure, Aceton, wl. in Bzl. u. Chlf., unl. in Lg. Auch der Timotindialdehyd, $C_6H(OH)(CH_3)(C_3H_7)(CHO)_2$, liefert mit Rhodaninsäure das entsprechende *Kondensationsprodukt:*

$$C_{14}H_{15}O_2NS_2 = SC[:CHC_6H(OH)(CH_3)(C_3H_7)(CHO)]CONHCS,$$

aus A. gelbe Nädelchen, F. 239—240°, l. in A., Ä., Essigester, Aceton, Essigsäure, wl. in Bzl., unl. in Lg., sll. in Chlf. Beide Aldehydgruppen zur Kondensation zu bringen, gelang nicht. — Das aus β-Oxynaphtaldehyd u. Rhodaninsäure erhaltene *Kondensationsprodukt* $C_{14}H_9O_2NS_2$ = $SC[:CHC_{10}H_6(OH)]CONHCS$ bildet aus w. verd. A. dunkelrote Nädelchen, die bei 210° beginnen, sich zu schwärzen und bei 220° völlig geschm. sind; ll. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton, Essigsäure und A. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 181—85. 4/2.* Siena. Allgem. chem. Univ.-Lab.) Roth-Breslau.

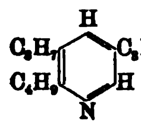
A. Tschitschibabin, ***Über die Synthese von Pyridinbasen aus Aldehyden gesättigten Charakters und Ammoniak.*** Vf. zeigt zunächst, welche verschiedenen Prodd. bei der Einw. von Ammoniak auf Aldehyde erhalten wurden, indem er die Literaturangaben für Acetaldehyd, Propylaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd und Isovaleraldehyd zusammenstellt. — Eine Aufklärung des Verlaufs dieser verschiedenen Rkk. schien von Wert zu sein. Zunächst hat Vf. einige ältere Arbeiten kontrollierend wiederholt u. gefunden, daſs in allen von ihm untersuchten Fällen, im Gegensatz zu anderen Autoren, bei der Einw. von Ammoniak auf Aldehyde eine trimolekulare Kondensation statthat:

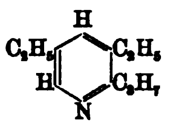


Die Struktur der entstehenden Verbb. ist analog derjenigen, welche Dürkopf

und SCHLAUGK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 832; C. **88**. 551) für das aus Propylaldehyd und Ammoniak von WAAGE (Monatshefte f. Chemie **3**. 693; **4**. 708) gewonnene Parvolin aufstellten. — So entsteht aus Acetaldehyd und Ammoniak neben Aldehydkollidin auch in geringer Menge α-Pikolin (vgl. DÜRKOPF und SCHLAUGK, l. c.).

Einw. von Isovaleraldehyd auf Ammoniak. Gemäfs den Angaben von N. LJUBAWIN (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **5**. 339; **6**. 32) konnte das *Valeritrin* vom Kp_{740}. 258—259° als äufserst hygroskopische Base dargestellt werden; $D^{20}{}_0$. 0,8833; $D^0{}_0$. 0,8981; das Chlorhydrat bildet Kristalle vom F. 82°, das Pikrat solche vom F. 133°. Das Valeritrin gehört aber nicht zu den Hydropyridinbasen (WISCHNEGRADSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 2317), sondern zur Pyridinreihe u. ist gemäfs den Oxydations- u. Reduktionsrkk., welche vom Vf. ausgeführt wurden, *α-Isobutyl-β,β-diisopropylpyridin*, $C_{15}H_{25}N$ (I.). Bei der Reduktion der Verb. nach LADENBURG-WISCHNEGRADSKY mittels A. u. Na erhält man das *Hexahydrovaleritrin*, $C_{15}H_{31}N$, vom Kp. 265°; $D^{20}{}_0$. 0,8556; $D^0{}_0$. 0,8694; Sirup; zieht gierig CO_2 aus der Luft an. Die Verb. ist eine sekundäre Base. Ausbeute: 60%. — Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{31}N \cdot HCl$, ist in W. wl., in A. und Ä. l. und dient zur Reindarst. der Verb.; F. 286°. — $(C_{15}H_{31}N \cdot HCl)_2PtCl_4$; gelbes Pulver vom F. 203°. — $C_{15}H_{31}N \cdot C_2H_2O_4$; in k. W. wl. Nädelchen vom F. 225°. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ konnten unter einigen Schwierigkeiten Pyridincarbonsäuren erhalten werden, welche auf die obige Strukturformel des Valeritrins weisen.

I. 

II. 

Das *Hydrovaleritrin* LJUBAWINS ist entweder mit Hexahydrovaleritrin, das eine schwierig entfernbare Beimengung enthält, identisch, oder ist eine diesem isomere Verb. — Ein Prod. der dimolekularen Kondensation, welches dem Paraconiin analog zusammengesetzt wäre, konnte nicht isoliert werden, wohl aber eine *Base* $C_{15}H_{27}N$, also mit einer Formel, welche LJUBAWIN dem Valeritrin selbst zuschreibt; Kp_{25}. 170 bis 175°; tertiäre Base, welche keine kristallisierenden Salze gibt. Die Verb. zers. sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, indem hochsiedende, lauchartig riechende Prodd. entstehen.

Einw. von Butyraldehyd auf Ammoniak. Der Aldehyd wird mit einer gesättigten Lsg. von NH_3 in absol. A. ca. 50 Stdn. auf 150° in Einschmelzröhren erhitzt. Es konnte bisher nur eine Base, das *α-Propyl-β,β-diäthylpyridin*, $C_{12}H_{19}N$ (II.), vom Kp_{745}. 242°, D^{20}. 0,9142, $D^0{}_0$. 0,9141, isoliert werden; farbloses Öl von einem dem Valeritrin ähnlichen Geruch; ll. in verd. SS. Ausbeute: 40% der Theorie. Die Verb. entsteht durch Kondensation von 3 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Ammoniak und kann mit dem Paradiconiin SCHIFFS (LIEBIGS Ann. **166**. 88) vom Kp. 209—215° nicht identisch sein. Dieses repräsentiert wahrscheinlich ein Gemisch, welches die vom Vf. isolierte Base neben anderen Verbb. enthält. Das Paraconiin von SCHIFF konnte vom Vf. bislang nicht erhalten werden. — Oxydiert man das α-Propyl-β,β-diäthylpyridin mit 2%ig. Kaliumpermanganatlsg., so erhält man die *α,β,β-Pyridintricarbonsäure* vom F. 323° (unter Zers.), welche mit Hilfe des charakteristischen Silbersalzes identifiziert wurde. Durch die B. dieser S. ist die Struktur der Base klargestellt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1229—53. 28/3. 1906. [12/9. 1905.] Moskau. Lab. d. Landw. Inst.) LUTZ.

A. Peratoner und **E. Azzarello**, *Esterifizierung des γ-Pyridons mit Diazokohlenwasserstoffen der Fettreihe.* Veranlafst durch die Arbeit von H. MEYER (S. 557) berichten Vff. schon jetzt über einige Verss., die im Anschlufs an frühere (vgl. PALAZZO, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 244; C. **1905**. II. 1184, sowie

PERATONER u. Mitarbeiter, Estr. aus Giorn. di Scienze Nat. ed Econ. **25.** 239 u. ff.; C. **1905.** II. 678 u. **1906.** I. 1105) im Zusammenhang veröffentlicht werden sollen. Oxypyridine liefern bekanntlich je nach den Versuchsbedingungen entweder O-Äther (Derivate der Enolform) oder N-Äther (Derivate der Ketoform). Nach v. PECHMANN und DEGNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 646; C. **97.** I. 908) sollen bei der Methylierung tautomerer Verbb. mit Diazomethan vorwiegend die Methylderivate derjenigen Formen entstehen, die den stärksten Säurecharakter besitzen, d. h. hauptsächlich die O-Äther. Nach den genannten Autoren bilden eine Ausnahme von dieser Regel die Nitramine. Aber auch das γ-Pyridon reagiert mit Diazomethan vorwiegend unter der schwächer sauren Ketoform. Mit dem weit stärker esterifizierend wirkenden Diazoäthan bildet das γ-Pyridon, entsprechend der v. PECHMANNschen Regel, fast ausschließlich O-Äther (53% der Theorie).

Das durch wiederholtes Eindampfen von reinstem Pyron mit überschüssigem konz. wss. NH_3 erhaltene u. im Vakuum über H_2SO_4 getrocknete γ-Pyridon wurde (1 g) in einer äth. Diazomethanlsg. (bereitet aus 3 ccm Nitrosomethylcarbamatäthylat) suspendiert. Dasselbe wird dabei zu etwa 46% esterifiziert unter B. von etwa 16% *O-Äther* (14% der theoretischen Ausbeute) und 35% *N-Äther* (32% der Theorie). Die mit Diazoäthan weit energischer verlaufende Esterifizierung des γ-Pyridons ergab etwa 8% N-Äther und 66% O-Äther. Aus diesem Gemisch ließ sich durch einfache Dest. im Vakuum bei 15 mm Druck das *γ-Äthoxypyridin*, C_7H_9ON = CH——N═CH / CH—C(OC_2H_5) : CH, als farblose Fl. von Pyridingeruch, Kp_{15}. 96°, mischbar mit A., aber nicht mit W., gewinnen. Mit Bromwasser liefert dasselbe in alkoh. Lsg. einen voluminösen, durch schweflige S. entfärbbaren Nd. (wahrscheinlich das HBr-Salz eines *Bromsubstitutionsproduktes*), aus w. W. kleine, farblose Nadeln, die bei Zers. mit NaOH ein farbloses, bromhaltiges Öl, l. in Ä., bilden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15.** I. 139—44. 21/1.* Palermo. Chem. Inst.) ROTH-Breslau.

D. B. Dott, *Die Löslichkeit von Apomorphinhydrochlorid* wird von verschiedenen Autoren verschieden angegeben. Der Grund dafür kann darin zu suchen sein, daſs übersättigte Lsgg. bestimmt wurden, oder daſs das Apomorphinhydrochlorid beim Trocknen auf dem Wasserbade etwas basisch und löslicher geworden ist. Vf. hat die Löslichkeit in W. bei 60° Fahrenheit = 1 : 59, in W. von 25° C. = 1 : 49, in 90%ig. A. = 1 : 51 bestimmt. (Pharmaceutical Journal [4] **22.** 345. 24/3. [21/3*.] Edinburgh.) LEIMBACH.

Physiologische Chemie.

L. Rosenthaler, *Über die Rinde von Pithecolobium bigeminum Mart.* Vf. isolierte aus der Rinde ein *Saponin*, dessen wss. Lsg. durch Bleiacetat u. Bleiessig nicht, wohl aber durch Barytwasser gefällt wurde. (Z. Österr. Apoth.-V. **44.** 147 bis 148. 17/3. Straſsburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Strohmer u. O. Fallada, *Über die chemische Zusammensetzung des Samens der Zuckerrübe (Beta vulgaris L.).* Die Unters. einer gröſseren Probe von Rübensamen, die beim Dreschen beregneter Samenstauden frei von Hülsen gewonnen worden war, hat folgendes ergeben: Die frischen Samen enthielten 9,66% W., die sandfreie Trockensubstanz enthielt 3,16% Nukleïne, 17,25% Eiweiſs, 5,76% Amide, 17,82% Glyceride, 0,96% Phytosterin (Cholesterin), 0,46% Lecithin, 19,58% Stärke (frei von Pentosen), 3,03% Pentosen, 24,70% nicht näher bestimmte N-freie Extraktstoffe, 1,9% Rohfaser, 0,39% Oxalsäure und 4,99% Asche, davon 2,70% P_2O_5,

1,09% K_2O, 0,23% CaO. Vom Gesamt-N der frischen Substanz (3,72%) waren 2,90% in Eiweißform, davon 2,45% als Reineiweiß, 0,45% als Nuklein, 0,474% durch Phosphorwolframsäure fällbarer N, 0,067% NH_3-N, 0,164% Amidosäureamid-N und 0,163% Amidosäure-N vorhanden. Das fast vollständig verseifbare Rohfett enthielt nur geringe Mengen an freien Fettsäuren. Die Ggw. von Rohrzucker oder reduzierenden Zuckerarten ließ sich nicht nachweisen. Von der Oxalsäure der frischen Substanz waren 0,14% an Alkalien, 0,21% an CaO gebunden; freie S. war nicht vorhanden. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. u. Landw. **35**. 12—22. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. f. Rübenzucker-Ind.) MACH.

W. Palladin, *Bildung der verschiedenen Atmungsenzyme in Abhängigkeit von dem Entwicklungsstadium der Pflanzen.* Aus den Verss. ergibt sich, daß das Überwiegen des einen oder anderen Atmungsenzyms (cf. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **23**. 240; C. **1905**. II. 639) in Abhängigkeit von dem Entwicklungsstadium der Pflanze steht. Die anaërobe Atmung herrscht in den embryonalen Organen vor und sinkt mit dem Übergang zum Stadium des aktiven Lebens. Es ist am schwächsten in Organen, die ihr Wachstum eingestellt haben. Die Oxydase fehlt fast vollkommen in den embryonalen Organen; sie tritt mit dem Übergang zum aktiven Leben auf und ihre Menge vermindert sich in den Organen, die ihren Wuchs eingestellt haben. Das Verhältnis der CO_2 der anaëroben Atmung zu der CO_2 der Sauerstoffatmung $\left(\frac{J}{N}\right)$ ist in den untersuchten erfrorenen Pflanzen folgende: Weizenkeime = 1; etiolierte Bohnenblätter = 0,42 und 0,41; etiolierte Bohnenblätter nach Zuckernahrung (gelbe) = 0,33; etiolierte Bohnenblätter nach Zucker- und Lichtnahrung (grüne) = 0,23; altes Blatt von *Plectogyne japonica* = 0,71. — Die Menge der *Oxygenase* ist in den embryonalen Organen minimal; sie steigt mit dem Übergange zum aktiven Leben und sinkt in den Organen, die ihren Wuchs eingestellt haben. — Der als Atmung berechnete Gasumsatz muß als das Resultat aller durch die gemeinsame Arbeit mehrerer Enzyme bewirkten Vorgänge aufgefaßt werden. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 97—107. 28/3. [19/2.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Institut der Universität.) RONA.

Francis L. Usher und **J. H. Priestley**, *Studie über den Mechanismus der Kohlensäureassimilation in grünen Pflanzen.* Zunächst wurden die Angaben von BACH (C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 1145) wonach beim Durchgang von CO_2 durch eine 1,5% Uranacetatlsg. bei Einw. des Sonnenlichtes ein Nd. aus einem Gemisch aus Uranperoxyd und niederen Oxyden bestehend entsteht und die Lsg. Formaldehyd enthält, nachgeprüft und bestätigt. Die Menge der Zers. während drei Wochen in sehr klarem Wetter war jedoch ungemein gering. Um die Geschwindigkeit der Rk. zu erhöhen, wurden die Verss. mit starken Konzentrationen von CO_2 ausgeführt. 40 cm lange und 8—10 mm weite Röhren aus Jenenser Glas waren zu $^3/_4$ mit 1,5% Uranacetatlsg. gefüllt, in flüssiger Luft gekühlt und CO_2 eingeleitet, dann versiegelt und dem vollen Sonnenlicht ausgesetzt. Bei Erwärmen auf Lufttemperatur begann in 15 Minuten die B. eines Nd., in 24 Stunden war die Rk. beendet. Auf diese Weise wurde Uranperoxyd und *Ameisensäure*, aber kein Formaldehyd erhalten. 2% Lsg. von Uransulfat verhielt sich ebenso wie das Acetat. In Kontrollverss. mit Uranlsg. und CO_2 im Dunkeln, wie mit CO_2-freier Lsg. im Licht entstand kein Nd. — Wird im ersten Stadium der CO_2-Assimilation durch die Pflanze in ähnlicher Weise Formaldehyd und ein Peroxyd gebildet, so muß ersteres wegen seiner Giftigkeit rasch weiter umgewandelt, letzteres unter O-Entw. zers. werden. Die O-Abscheidung ist nach den Unterss. des Vff. auf ein H_2O_2 zers. Enzym zurückzuführen, das sie aus *Elodea* durch Digestion der bei 30° getrockneten Pflanze mit W. von 30° während 48 Stunden und Fällung mit einem Überschuß

von absol. A. auch extrahieren konnten. Das auf diese Weise erhaltene, hellbraune Pulver enthält Distase, zers. wss. Lsg. von H_2O_2 energisch. Bei der Prüfung von einer großen Zahl Gefäßkryptogamen und Phanerogamen aller Hauptgruppen konnte in allen Fällen die Fähigkeit H_2O_2 katalytisch zu zers. nachgewiesen werden, wenn auch die Energie der Zers. in den verschiedenen Gruppen sehr verschieden ist. Auch in etiolierten Blättern und in Kartoffelknollen tritt das Enzym auf.

Um die Ggw. von *Formaldehyd* in der Pflanze nachzuweisen, wurden gesunde Elodeasprosse 30 Sekunden in sd. W. getaucht, um das Protoplasma und die Enzyme abzutöten, und dann in mit CO_2 gesättigtem W. dem Sonnenlicht ausgesetzt. In einigen Stunden war die grüne Farbe der Blätter gebleicht und nach Eintauchen der gebleichten Sprosse in fuchsinschweflige Säure trat Rotfärbung auf. Das in derselben Weise behandelte grüne Material rief keine Färbung hervor: in den getöteten, gebleichten Blättern war also eine Substanz von der Natur eines Aldehyds vorhanden. Nach der Ansicht der Vff. oxydiert hier das sonst zersetzte H_2O_2 das Chlorophyll zu einer farblosen Substanz, während sich gleichzeitig die der zur Zerstörung des Chlorophylls erforderlichen H_2O_2-Menge äquivalente Formaldehydmenge anhäuft. Um die Anwesenheit von Formaldehyd sicherzustellen, wurden die getöteten und gebleichten Blätter 12 Stunden lang in Anilinwasser gelegt und mkr. untersucht. Getötete und einfach durch H_2O_2 entfärbte Blätter wurden ebenso behandelt. Im ersten (nicht im letzteren) stellten sich die entfärbten Chloroplasten als Zentren von Haufen wohlausgebildeter Kristalle dar, die im Aussehen dem Methylenanilin glichen. Sie sind l. in verd. Mineralsäuren und in w. A., aus dem sie in der Kälte in den Zellen wieder auskristallisieren. — Um den Formaldehyd außerhalb der Pflanze zu gewinnen, wurden große Mengen *Ulva* u. *Enteromorpha* getötet, in CO_2-Lsg. gebleicht und der Dampfdest. unterworfen, das Destillat in zwei Teile geteilt, und zu dem größten Teil Anilinw. gefügt. Der nach einiger Zeit sich bildende Nd. schm. 3° oder 4° unter dem F. des künstlich dargestellten Methylenanilin. Der zweite Teil wurde mit NH_3 auf dem Wasserbad eingedampft, der in W. gel. und mit Bromwasser behandelte Rückstand gab das charakteristische Tetrabromderivat vom Hexamethylentetramin. Weitere Verss. zeigen, daß das Protoplasma des Chloroplasten das Formaldehyd kondensierende Agens ist, wie auch, daß eine gewisse Menge H_2O_2 zers. wird, wenn durch Chlf. nur das Protoplasma, nicht die Enzyme abgetötet wurde. — Für die Photosynthese aus CO_2 und W. in der Pflanze sind wesentlich 1. die Lebenstätigkeit des Protoplasma, 2. Ggw. katalysierender Enzyme, 3. Ggw. von Chlorophyll. (Proc. Royal. Soc. London **77**. Serie B. 369—76. 27/3. [18/1.*] Bristol. Chem. and Bot. Departments. Univ. Coll.)

Rona.

J. A. Craw, *Über die Filtration von Kristalloiden und Kolloiden durch Gelatine, mit besonderer Berücksichtigung des Verhaltens der Hämolysine.* (cf. Proc. Royal Soc. London **76**. Serie B. 179; C. **1905**. II. 150; Z. f. physik. Ch. **52**. 569; C. **1905**. II. 777.) Feuchte Gelatinefilter sind partiell (durch einen trockenen Luftstrom) getrockneten vorzuziehen. Die ersteren filtrieren gleichmäßiger, und die Verdünnung des Filtrats durch das in der Gelatine enthaltene W. kann zum großen Teil vermieden werden, indem die zur Fällung der Pasteur-Chamberland-Kerzen benutzte Gelatine in der zu filtrierenden Fl. gelöst wird. Unter konstantem Druck absorbiert die Gelatine des Filters W., u. ihre Porosität nimmt gradatim ab. Gelatine von bestimmter Konzentration besitzt augenscheinlich eine spezifische Durchlässigkeit für verschiedene Kristalloide u. Kolloide; sie ist hoch, aber nicht vollkommen für die Kristalloide NaCl, KJ und Buttersäure, sie ist niedrig, aber nicht Null für die Kolloide Ferrihydroxyd, Serum u. l. Stärke. Wird die Filtration weitergeführt, so gehen die Kristalloide in steigender Konzentration durch, während die der Kolloide rasch auf Null sinkt. Die gleichzeitige Filtration von zwei Substanzen ver-

mag ihre spezifische Durchlässigkeit zu beeinflussen; so ändert z. B. Buttersäure die Durchgänglichkeit von NaCl, Jod die von KJ. — Änderung der Gelatine beeinflufst die Durchgänglichkeit; so ist z. B. mit Formalin behandelte Gelatine weniger durchgängig für NaCl, als gewöhnliche, u. 15%ig. Gelatine ist weniger durchgängig für Megatheriumlysin als 7,5%ig. Änderung im Druck verursacht grofse Änderung in der Durchgängigkeit. Plötzliche Verminderung des Druckes veranlafst ein hoch konz. Filtrat sowohl bei Kristalloiden, als bei Kolloiden, während allmählicher Nachlafs des Druckes praktisch ohne Wrkg. ist. Substanzen, die die Gelatine färben, wie Neutralrot und Jod, geben hingegen Filtrate von niedriger Konzentration bei Druckverminderung. Die Filter liefsen bei dem meist angewandten Druck von 100 Atmosphären 0,5—2 ccm, bezw. 5—20 Tropfen in der Minute durch; Amylalkohol und Buttersäure erhöhen, wie die Verss. zeigen, die Menge des Filtrats. — Ein Teil der Befunde läfst sich durch die mechanische Anschauung der Verstopfung der Gelatineporen erklären, doch müssen auch chemische Beziehungen zwischen der Gelatine u. den zu filtrierenden Substanzen in Betracht gezogen werden, u. wahrscheinlich ist es am meisten befriedigend, die Wrkg. der Gelatine auf die untersuchten Lsgg. im wesentlichen als eine Adsorptionserscheinung aufzufassen. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 311—31. 27/3. [1/2.*] Lister Inst. of Preventive Medicine und London Hospital Medical Coll.) RONA.

Hugo Marx, *Über die Wirkung des Chinins auf den Blutfarbstoff.* Läfst man 15—20% wss. Lsg. von Chinin (Chininum hydrochloricum) auf frisches Leichenblut einwirken, so dafs nach dem Chininzusatz eine 20%ig. Blutlsg. entsteht, so nimmt das Blut nach zweimal 24 Stunden einen braunrötlichen Farbenton an, und es ist im Spektroskop neben dem Oxyhämoglobinstreifen ein breites Band im Rot festzustellen. Nach weiterem Zusatz der gleichen Menge h. gesättigter Chininlsg. wird nach weiteren 3—4 Tagen die Farbe der Blutlsg. vollkommen braun, im spektroskopischen Bilde bleibt nur das starke Band im Rot, aufserdem beginnt die B. braungoldiger, makroskopisch sichtbarer Kristalle, die allmählich sehr reichlich wird. Die Kristalle haben etwa die Gestalt eines Mauerpfeileraufsatzes oder eine Zeltform; sie zeigen in hinreichend starker Schicht ebenfalls das Band im Rot. Ähnliche Resultate erhält man, wenn man Chinin auf Lsgg. aus getrocknetem Blut einwirken läfst. Bei Einw. von 20% Chininlsg. auf Acethäminkristalle entsteht eine klare, dunkelbräunliche Lsg., die nur den breiten Streifen im Rot zeigte. Das Band liegt zwischen C und D, λ = 628—596. Entsprechend der Wellenlänge 509 beginnt eine absol. Verdunkelung. Aus der aus Acethämin gewonnenen dunkelbraunen, konz. filtrierten Lsg. scheiden nach einigen Tagen grofse, braunrötliche Konglomeratkristalle aus, die u. Mk. rubinendunkelroten Glanz und spektroskopisch das charakteristische Band im Rot zeigen. Die Kristalle geben Fe-Rk. — Wird reines, salzsaures Hämatoporphyrin in h., konz. Chininlsg. gel., so fällt das Chinin wieder in Drusen von Chininnadeln aus, die, unter Entfärbung der Hämatoporphyrinlsg., die Lilafärbung der Lsg. annehmen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 460—64. 4/4. Berlin. Unterrichtsanstalt für Staatsarzneikunde der Univ.) RONA.

M. Henze, *Chemisch-physiologische Studien an den Speicheldrüsen der Kephalopoden: Das Gift und die stickstoffhaltigen Substanzen des Sekretes.* Octopus vulgaris und macropus, ferner Eledone moschata enthalten in den hinteren Speicheldrüsen einen Giftstoff, der sich durch Macerieren mit 98%ig. A. extrahieren läfst. Er ist kochbeständig. Das Gift läfst sich im Dampfstrom übertreiben. Es fällt mit den Alkaloidreagenzien und wurde zum Teil in weifsen, kristallin. Blättchen, zum Teil als Firnis erhalten. Es wirkt auf Krustaceen. Aufser diesem Produkt finden sich noch zwei stickstoffhaltige Stoffe im Sekret dieser Drüsen. Der eine

ist Taurin, der andere fällt mit Alkaloidreagenzien und kristallisiert in spiefsigen Nadeln, die in W. ll. sind, swl. in A. Mit SS. gibt das Prod. gut kristallisierbare Salze. Das Goldsalz ist ll. in W. und A. Vf. fafst die betreffenden Drüsen als Exkretionsorgane auf. (Centr.-Bl. f. Physiol. **19**. 986—90. 24/3. Neapel. Chem. Abt. d. zool. Station.) ABDERHALDEN.

L. Hugounenq u. **Albert Morel**, *Über das Hämatogen und die Bildung von Hämoglobin.* (cf. S. 147.) Durch Hydrolyse des *Hämatogens* entsteht ein schwarzes Pigment (7%) von der Zus.: C 65,9%, H 4,37%, N 6,67%, Fe 2,6% wenig Asche, Schwefel und Phosphor enthaltend. Vff. nennen es *Hämatovin*. Es ist möglich, dafs das Hämatogen und das Hämatovin nicht nur in dem mehr oder weniger entwickelten Hühnerei vorhanden ist, sondern auch beim Erwachsenen ein Entwicklungsstadium des Hämoglobins darstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 805—6. [26/3.*].) RONA.

Th. Bokorny, *Notiz über die Giftigkeit einiger Anilinfarben und anderer Stoffe.* Vf. benutzte zu den Verss. Safranin, Viktoriablau, Methylenblau, Alizarinblau und andere Farbstoffe, die er auf Hefen, Bakterien, Infusorien etc. einwirken liefs. Zum Vergleich wurde noch ein Versuch über die Wirkung des Strychnins angestellt. Die Anilinfarben wirken auf die Mikroorganismen durch ihr Färbungsvermögen schädlich ein. Der Farbstoff verbindet sich noch bei grofser Verdünnung der Lsg. mit dem Protoplasma; ist ein gewisses Mafs der Anlagerung erreicht, dann tritt der Tod ein. Es wurde nicht entschieden, ob es sich hierbei um eine chemische Verb. oder blofse Absorptionserscheinung des Farbstoffes handelt. Jedenfalls ist die Wrkg. des Farbstoffes bei genügender Anlagerung eine ebenso sicher tödliche, als die des Strychnins. Letzteres kann im Vergleich zu den Anilinfarben sogar noch als relativ schwaches Gift für Mikroorganismen bezeichnet werden, weil bei Verdünnung von 1:100000 keine Spur von Rk. mehr eintritt, während die Anilinfarben bei dieser Verdünnung noch aufgesammelt werden und das Protoplasma schliefslich zum Absterben bringen. (Chem.-Ztg. **30**. 217—19. 14/3.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Luigi Montemartini, *Über Wurzelknollen von Datisca cannabina L.* Die von TROTTER (Bull. Soc. Botanica Ital. **1902**. 50) entdeckten Knöllchen an Datisca cannabina L. sind von diesem (vgl. auch LUTZ, Les microorganismes fixateurs d'azote, Paris 1904) für analoge Bildungen der bei den Leguminosen beobachteten Knöllchen gehalten worden. Nach Vf. bestehen jedoch grofse morphologische und anatomische Unterschiede. Auch ist der in den Knöllchen von Datisca lebende Mikroorganismus verschieden von dem bekannten Bacillus radicicola der Leguminosen. U. Mk. stellt der neue Bacillus dicke, starke Stäbchen, 4—5 μ lang und 0,8—1 μ dick, dar, die sich mit den gewöhnlichen Anilinfarben, besser jedoch mit dem Gentianviolett nach der Formel von EHRLICH färben. Sie entwickeln sich gut, aber sehr langsam auf den gewöhnlichen Nährböden, besser jedoch bei Ggw. eines Extraktes von Wurzel- oder anderen Organen von Datisca mit 10% Gelatine. Das Temperaturoptimum liegt zwischen 25—30°. Bezüglich der einzelnen Kulturverss. auf Agar, Gelatine, Bouillon, Kartoffeln sei auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 144—46. 21/1.* Rom. Botan. Institut.) ROTH-Breslau.

H. Bechhold und **P. Ehrlich**, *Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Desinfektionswirkung. Ein Beitrag zum Studium der „inneren Antisepsis“.*

Als Vorarbeit zur Lsg. der Aufgabe der innerlichen Desinfektion des Organismus haben Vff. versucht, die Beziehung zwischen den wichtigsten chemischen Gruppen organischer Substanzen und deren Desinfektionswrkg., so weit sie sich als relativ ungiftig und als nicht eiweißfällend erwiesen, festzustellen. Die Verss. wurden hauptsächlich an Diphtheriebacillen, daneben auch an anderen pathogenen Bakterien (B. coli, pyocyanaeus, typhi, Strepto-, Staphylokokken) ausgeführt; geprüft wurden mit Phenol verwandte Substanzen. Die Verss. ergaben zunächst, daß Einführung von Halogen (Cl, Br) in Phenol die Desinfektionskraft entsprechend der Zahl der Halogenatome steigert (1 Mol. C_6Br_5OH hat die gleiche Wrkg. auf Diphtheriebacillen wie 500 Mol. Phenol). Ferner steigert die Einführung von Alkylgruppen in Phenol, bezw. Halogenphenole, wie die Verb. zweier Phenole, bezw. Halogenphenole direkt oder durch Vermittlung einer CH_2-, CHOH-, $CHOCH_3$- oder $CHOC_2H_5$-Gruppe, die Desinfektionskraft. Hingegen vermindert die Verb. zweier Phenolgruppen durch CO oder SO_2, wie die Einführung von CO_2H in den Kern, die Desinfektionskraft. — Von den von Vff. neu gefundenen Desinficientia sind hervorzuheben das praktisch sehr wenig giftige *Tetrabrom-o-kresol* (hemmt die Entw. von Diphtheriebacillen in Verdünnungen von 1 : 200000; tötet diese in 1%ig. Lsg. in weniger als 2 Min.), das *Tetrachlor-o-diphenol*, das *Tetrabrom-o-diphenol* (beide etwas giftig; entwicklungshemmend auf Diphtherie bis 1 : 640000, abtötend in 1%ig. Lsg. auf Diphtherie in weniger als 2 Min.), *Hexabromdioxydiphenylcarbinol* (praktisch ungiftig; entwicklungshemmend auf Diphtherie 1 : 200000, abtötend in 1%ig. Lsg. auf Diphtherie in 2 bis mehr als 10 Min. — Ist gegen Wasserbakterien wenig wirksam). — Die Giftigkeit des Phenols — geprüft an weißen Mäusen — sinkt zunächst durch Einführung von Halogen, steigt dann wieder an, um bei Tribrom- und Trichlorphenol etwa die gleiche Höhe wie bei Phenol zu erreichen, und steigt im Tetra- u. Pentahalogenphenol stark an. Einführung der CH_3-Gruppe kompensiert die Giftwrkg. des Halogens. Die Wrkg. der neu gefundenen Desinficientia wird im Serum hochgradig gehemmt, womit auch zusammenhängt, daß die innere Desinfektion mit diesen Mitteln — geprüft wurde Tetrabromhydrochinonphtaleïn, Hexabromdioxydiphenylcarbinol etc. besonders gegen Diphtherie an Meerschweinchen, Kaninchen, Tetrabrom-o-kresol gegen Streptokokken an weißen Mäusen — nicht gelang. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 173—99. 17/3. [31/1.] Frankfurt a. M. Inst. f. experimentelle Therapie.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Henry Kraemer, *Die Verwendung metallischen Kupfers zur Reinigung des Trinkwassers.* In Ergänzung des früheren Referates (Amer. Journ. Pharm. **77**. 265; C. **1905**. II. 156) sei noch folgendes mitgeteilt. Eine Kupferplatte oder Kupferfolie von 1 qcm auf 1 l W. konnte Typhus- und Colibakterien innerhalb 2—4 Stdn. vernichten. Die Einw. des Kupfers auf Typhusbacillen ist stärker, als auf Colibakterien. Erstere gehen auch zu Grunde, wenn W. durch Filter hindurchgeht, die mit Kupfernuten versehen sind. Wurde Kupferfolie in destilliertes W. 5 Min. eingetaucht, so gingen die darin eingesäten Bakterien zu Grunde. Das Kupfer scheint sich in kristalloider Form im W. zu lösen u. besitzt dann die Fähigkeit, in die Bakterienzelle zu diffundieren und toxisch zu wirken. Gewisse Organismen sind geringen Kupfermengen gegenüber sehr empfindlich. — Die Reinigung des W. durch metallisches Kupfer ist schon deshalb unbedenklich, weil es sich um viel geringere Mengen Cu handelt, als in solchen Pflanzen sich vorfinden, die ohne Schädigung genossen werden. (Amer. Journ. Pharm. **78**. 140—44. März. Philadelphia.) PROSK.

A. Rodet, *Experimente über den antiseptischen Wert der gewöhnlichen Seife.* Vf. legt die Ansichten dar, welche in der Literatur über die antiseptische Wrkg. der Seifen vorliegen. Diese weisen grofse Differenzen auf; viele sprechen der Seife jeden desinfektorischen u. antiseptischen Wert ab, einige erkennen diesen nur den parfümierten Seifen zu. Vf. hat daher die Verss. wieder aufgenommen u. zunächst mit weifser Natronseife (Marseiller Seife) gearbeitet. Nach ihm stammen die abweichenden Resultate daher, dafs die Untersucher nicht dieselbe Seifenart benutzten; auch die Zus. des Nährbodens war sehr verschieden, wodurch zwischen der Seife und den organischen Bestandteilen des Nährbodens sehr verschiedene chemische Rkk. eintreten konnten. Auf Peptonnährbouillon hinderte schon 0,166 ‰ Seifenzusatz das Wachstum von Staphylokokken, 5 ‰ dasjenige des Typhusbacillus; letzterer wird dadurch nach 48 Stdn. getötet. Vf. sieht in der Veränderung der Alkalität des Nährbodens eine Ursache mit für die Beobachtung, dafs mitunter geringere Seifenmengen intensiver wirkten, als gröfsere. Durch die Umsetzungen zwischen Seife und den organischen Stoffen der Nährbouillon kann man die Beobachtung erklären, dafs die Minimal- und Maximaldosen, die das Wachstum der Kokken hindern, bezw. letztere vernichten, weit auseinander liegen. Die 5 %ige Seifenlsg. ist im Stande, schon nach kurzer Zeit die Anzahl der in Nährbouillon gewachsenen pathogenen Keime aller Art stark zu vermindern und nach einigen Stunden sicher zu töten. Die Wrkg. wird durch Steigerung der Temperatur der Lsg. auf 37° stark erhöht. (Journ. de la Parfum. et Savonnerie franç. **1905**. Nr. 24 u. 25; **1906**. Nr. 1; Parfümeur **6**. 188—89. 21/2. 197. 7/3. 205—6. 21/3. Montpellier. Inst. Bouisson-Bertrand.) Proskauer.

C. Jacobj u. H. Walbaum, *Zur Bestimmung der Grenze der Gesundheitsschädlichkeit der schwefligen Säure in Nahrungsmitteln.* Mittels Sonde per os oder durch direkte Injektion in den Magen u. Darm wurden Katzen 0,3, 0,2 u. 0,1 % wss. Lsgg. freier schwefliger S. beigebracht. Lsgg. von 0,3 % zeigten deutliche Ätzung, bei der von 0,1 % fehlte die n. Transparenz der Schleimhaut. Weitere Verss. zeigten, dafs schon 30, selbst 10 mg freier schwefliger S. in 2 %ig. Lsg. (per os mit 0,2 % HCl eingeführt) bei Katzen genügten, um Reizung, Zittern, Schmerzen im Leibe, Durchfälle zu erzeugen; dieselben Erscheinungen traten auch bei Einführung von 60 oder auch 40 mg in 0,04 %ig. Lsg. ein. Die an Menschen angestellten 34 Verss. ergaben, dafs in 0,05 % wss. Lsg. (unter Zusatz von 0,2—0,3 % HCl) nach 50 u. selbst 25 mg — in einzelnen Fällen schon 20 und 10 mg — freier schwefliger S. meist Wärme, Druck, Schmerz im Magen, Aufstofsen, Durchfälle auftreten. Jedenfalls müssen Gaben von 10 mg in 0,04 %ig. Lsg. als eine subjektiv wahrnehmbare Störung bedingende angesehen werden. — Flimmerbewegungen der Froschmundschleimhaut verschwanden bei freier SO_2 zu 0,065 % (in physiologischer NaCl-Lsg.) sofort; zu 0,036 % nach 1 Minute; zu 0,012 % nach 20 Minuten; zu 0,006 % nach 48 Minuten. Bei Natriumsulfitlsg. (mit 0,4 % SO_2) erst nach 48 Minuten; zu 0,24 % erst nach 1 Stunde. Die Wirksamkeiten von Natriumsulfit, HCl u. SO_2 verhalten sich, die Flimmerbewegung betreffend, wie 1 : 22 : 66. — Es ist anzunehmen, dafs das Epithel der Magenschleimhaut durch Lsgg. von freier SO_2 unter 0,04 % bereits geschädigt wird. — Um zu erfahren, wieweit die im Magen n. vorkommende 0,2—0,3 %ig. HCl und durch die Gärung eventuell entstehende Milchsäure, sowie CO_2 ein Freiwerden von SO_2 aus ihren Verbb. bedingen, wurde im H-Strom, bei vermindertem Druck und 38°, aus Lsgg. von Natriumsulfit unter allmählichem Zusatz der betreffenden S. die freiwerdende SO_2 abdestilliert u. nach Haas bestimmt. Die Verss. ergaben, dafs 0,3 % HCl, 0,75 % Milchsäure, sowie ein durchgeleiteter CO_2-Strom innerhalb 1—2 Stdn. aus 50—100 ccm, 20—60 mg SO_2 als *Natriumsulfit* enthaltender Lsg. 92—99 % freie S. in die Vorlage überzuführen erlaubt. Aus einer Lsg. von *glucose*-

schwefliger S. (in 50 ccm 33 mg SO_2 enthaltend) destillierten nach Zusatz von 100 ccm 0,3%ig. HCl 69—99% als freie SO_2 innerhalb $1^1/_2$—2 Stunden über, aus 50 ccm einer Lsg., die 72 mg SO_2 als *aldehydschweflige* S. enthielt, nur 14,8%.

Es kann wohl angenommen werden, daſs alle nach Aufnahme von schwefligen Säureverbb. auftretenden und vom Magen und Darm ausgehenden Erscheinungen ihren Grund lediglich in dem Wirksamwerden freigewordener SO_2 haben. Nach den gefundenen Tatsachen kann ein Gehalt geschwefelter Nahrungsmittel an organisch gebundener SO_2 von 120 mg auf 100 g Ware nicht als unbedenklich für die Gesundheit angesehen werden, wie es im Erlaſs des preuſsischen Kultus- und Handelsministeriums vom 1/1. 1904 geschieht. Als höchstes zulässiges Maſs würde sich, wenn man die subjektiv noch wirksame Konzentration und die absol. Menge freier SO_2 zu Grunde legen wollte, 5 mg in einer Konzentration von 0,02% ergeben, doch auch dieser Wert kann der Anforderung, jede Gesundheitsstörung auszuschlieſsen, nicht genügen. Es ist daher zu empfehlen, jeden direkten Zusatz von SO_2 oder ihrer Salze zu Nahrungs- u. Genuſsmitteln zum Zweck der Konservierung oder Schönung prinzipiell zu untersagen und den Gebrauch der SO_2 nur auf ein mäſsiges Schwefeln der für die Aufnahme von Nahrungsmitteln bestimmten Behälter zu beschränken. Wie Unterss. der Vff. zeigen (cf. Original), ist im letzteren Falle die aufgenommene SO_2-Menge zu gering, um Schädigung der Gesundheit hervorzurufen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54.** 421—38. 4/4. Göttingen. Pharmakolog. Inst.) Rona.

W. G. Tice und **H. C. Sherman**, *Proteolyse in durch Formaldehyd konservierter Milch.* Vff. haben Milchproben, die jede 0,07—0,10% Formaldyd enthielten und in dicht verschlossenen Flaschen 11—43 Monate lang bei Laboratoriumstemperatur in zerstreutem Tageslichte gestanden hatten, nach der von Van Slyke und Hart (New-York. Agrik. Exper. Stat. Nr. 215. 81; C. **1903.** I. 672) angegebenen Methode zur Best. proteolytischer Verbb. untersucht. Die in den Proben eingetretene, sehr weitgehende Proteolyse entspricht im wesentlichen der durch Galaktase (vgl. Babcock u. Russell Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **3.** 615; **6.** 22. 45. 79; C. **98.** I. 268; **1900.** I. 430. 508. 560) hervorgerufenen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28.** 189—94. Febr. Columbia Univ. Havemeyer Lab.) Alexander.

Constantino Gorini, *Bakteriologische Untersuchungen über den Gorgonzolakäse.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14.** II. 396; C. **1905.** II. 1813.) Charakteristisch für *Gorgonzolakäse* ist die Ggw. grünlicher Flecken im Innern der Käsemasse. Diese Flecken werden von einem Penicilliumpilz erzeugt. In der Käsereitechnik pflegt man aber, um die B. dieser charakteristischen Flecken zu beschleunigen, an mehreren Stellen zu punktieren, um die Luft mehr durchdringen zu lassen, da dadurch die Entw. des Schimmelpilzes begünstigt wird. Man beobachtet aber oft auch anders gefärbte Flecken im Gorgonzolakäse, die seiner Verbreitung, besonders auſserhalb Italiens, sehr schaden. Eine anormale vielfach bemerkte Rosabis Rotfärbung rührt nun nach Isolierungs- u. Kulturverss. vom Vf. von der Ggw. eines Bacillus vom Typus des Bac. lactis erythrogenes Hüppe her. Die Ursachen zu diesen anormalen Färbungen sind in der unvorsichtigen Art des Punktierens mit oft unsauberen Nadeln zu suchen, wodurch auch andere Verschlechterungen des Käses in seiner Konsistenz, im Geruch, Geschmack etc. bewirkt werden können. Jedenfalls wird man bei der groſsen Ausfuhr an Gorgonzolakäse aus Italien und bei der ihm drohenden Konkurrenz, besonders durch Rocquefort- u. Stiltonkäse vor allem auf Beseitigung von Miſsständen bei seiner Herst. bedacht sein müssen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15.** I. 298—301. 4/3.* [13/2.] Bakteriolog. Lab. Mailand. Kgl. höhere Agrikulturschule.) Roth-Breslau.

E. Kayser und **E. Manceau**, *Über die Krankheit des Zähewerdens der Weine.* Vff. haben aus jungen Weifsweinen der Champagne, Vendée und Yonne, welche zähe geworden waren, den Erreger dieser Krankheit in üblicher Weise isoliert. Der fragliche Mikroorganismus zeigt gewisse Ähnlichkeit mit dem Mannitferment von GAYON, unterscheidet sich aber von demselben vor allem durch die schleierlose Trübung der Kulturen. Die Form des neuen Fermentes ist eine deutlich stäbchenförmige, der Charakter ein mehr anaerober. Das Temperaturoptimum liegt bei etwa 30°; durch 15 Minuten langes Erhitzen auf 50—55° werden die Bacillen getötet. In einer Nährlsg., welche 10 g Pepton, 10 g Lävulose, 0,5 g Kaliumphosphat u. 0,1 g $MgSO_4$ pro l enthielt, erzeugte das Ferment aus 100 g Lävulose 60—62 g Mannit, 20—23 g Milchsäure, 11—12 g Essigsäure mit Spuren höherer Fettsäuren, 3—4 g CO_2 u. 1,5—2 g A. H entwickelt sich nicht. Pro l Nährlsg. bildete sich 0,040 g NH_3. Glucose an Stelle von Lävulose gärte weniger gut unter B. von Milchsäure, Essigsäure u. A. Saccharose an Stelle von Lävulose wurde in der schwach sauren Nährlsg. invertiert, wobei die Lävulose zuerst verschwand. Laktose an Stelle von Lävulose wurde ebenfalls angegriffen. Ammoniumsalze, Harnstoff, Glykokoll, Asparagin, Allantoin, Eieralbumin, Hausenblase eignen sich nicht als N-Nahrung. Die Nährlsg. wird noch bisweilen zähflüssig, wenn sie pro l einen Zusatz von 1,5 g Weinsäure oder Äpfelsäure, 1 g Citronensäure oder 1,5 g Bernsteinsäure erhält; bei einem höheren Gehalt an diesen SS. nimmt das Wachstum des Fermentes sehr rasch ab. Essigsäure ist bei zehnfach höheren Mengen noch ohne Einflufs. Alkohol wirkt den erwähnten SS. analog. Ein Zusatz von 1,5 g Kaliumbitartrat ist nicht schädlich, indessen wird die Fl. nicht mehr zähe, obgleich selbst bei einem Zusatz von 6 g pro l ein Wachstum des Fermentes deutlich wahrnehmbar ist.

Ein zuckerhaltiger, besonders lävulosehaltiger Wein kann nur dann zähe werden, wenn seine Zus. die Entw. des Mikroorganismus begünstigt. Wichtig sind hierbei freie S., Alkohol, N-haltige, organische Substanzen u. Kaliumsalze. Die langsam gärenden Weine, z. B. gewisse Weine der Champagne, sind dem Mikroorganismus sehr ausgesetzt, weil die in ihnen enthaltene CO_2 das Ferment gegen die Wrkg. des Luftsauerstoffs schützt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 725—27. [19/3.*].) DÜSTERBEHN.

W. Seifert, *Über die Veredelung des Gelägerbranntweines.* Den Hauptbestandteil des im jung vergorenen Wein entstehenden Absatzes bildet die Hefe; man bezeichnet ihn als „Geläger" oder „Lager". Vf. stellte es sich zur Aufgabe, ein Verf. ausfindig zu machen, das es ermöglicht, den Gelägerbranntwein in möglichst einfacher Weise von Önanthäther und Fuselölen gröfstenteils zu befreien u. dadurch dem Weinbranntwein in seiner Qualität näher zu bringen. Die Verss., mit Holzkohle diesen Zweck zu erreichen, führten zu keinem nennenswerten Erfolg. Die Ausscheidung der Fuselöle durch Vermischen des Rohsprits mit Salzlsgg. bestimmter Konzentration liefs zwar einen Branntwein von gröfserer Reinheit erzielen, diese Entfuselung ist jedoch sehr umständlich. Dieselbe gelang dadurch, dafs der ursprünlich 46-grädige Branntwein, mit der gleichen Menge W. verd., in einem SEITZschen Cylinderfilter über Asbest und $MgCO_3$ filtriert wurde. Dadurch wurde die ölige Trübung beseitigt. Der so gröfstenteils entölte Branntwein wurde nochmals in den Brennapp. gebracht, und über direkter Feuerung ungefähr der 4. Teil abdestilliert, während der nachher übergehende Teil, der schon sehr alkoholarm und weniger rein ist, gesondert aufgefangen wurde. Der jetzt erhaltene Branntwein enthielt 70 Vol.-% A. und trübte sich erst bei Verdünnung mit der 3-fachen Menge W. Mit W. auf 56 Vol.-% gebracht, besafs er nunmehr den Geschmack und Geruch eines frischgebrannten Weinbranntweines.

Behufs Filtration des verd., trüben Gelägerbranntweines kann man das $MgCO_3$

gleich mit dem Asbest in einer kleinen Menge des zu filtrierenden Branntweines verrühren und diese Aufschwemmung auf das Filter bringen, worauf das Filter mit einer weiteren Menge Branntwein beschickt wird. — Eine wenn auch weniger vollständige Veredelung des Gelägerbranntweines kann man bereits erzielen, wenn der beim Brennen des Gelägers erhaltene, schwache, aber an Önanthäther reiche Branntwein (Lutter) nach genügender Abkühlung mit der angemessenen Menge W. verd., über Asbest u. $MgCO_3$ filtriert und dann erst neuerdings gebrannt wird. In gleicher Weise läfst sich mit einer kleinen Abänderung des Verf. auch der Tresterbranntwein veredeln. (Mittlg. a. d. Chem. Vers.- u. Hefereinzuchtlab. K. K. höhere Lehranst. f. Wein- u. Obstbau in Klosterneuburg **1906**; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

A. Kickton, *Versuche über die Aufnahme von schwefliger Säure durch in schwefelsäurehaltiger Luft aufbewahrtes Fleisch.* Vf. hat Verss. zur Entscheidung der Frage angestellt, ob durch Aufbewahren von Fleisch in Räumen, die durch Verbrennen von Schwefel geschwefelt werden, SO_2 ins Fleisch gelangen kann. In der Tat nahm Fleisch bereits nach der ersten Schwefelung nicht unerhebliche Mengen von SO_2 auf, u. zwar in der äufseren Schicht prozentual fast die fünffache Menge, wie im inneren Anteil. Nach jeder weiteren Schwefelung vermehrte sich der Gehalt an SO_2 sowohl in der äufseren Schicht wie im inneren Anteil bedeutend. Doch glichen sich die Unterschiede mehr aus. Bei einem gröfseren Stück liefs sich in den inneren Anteilen des Fleisches bis zur vierten Schwefelung qualitativ mit Kaliumjodstärkepapier keine SO_2 nachweisen. Nach der fünften Schwefelung wurde dagegen auch beim inneren Anteil deutliche Blaufärbung des Kaliumjodatstärkepapiers erhalten. Der Durchschnittsgehalt des untersuchten Fleischstückes an SO_2 war bereits nach der vierten Schwefelung ein solcher, wie er zuweilen in notorisch mit schwefigsaurem Natrium versetztem Hackfleisch, welches in Ausführung der polizeilichen Kontrolle zur Unters. gelangte, gefunden wurde. Nach Vfs. Ansicht ist das Verf. als eine gesetzwidrige Behandlung des Fleisches mit SO_2 zu betrachten, und Fleisch, das auf die angegebene Weise einen Gehalt an SO_2 erhalten hat, vom Verkehr auszuschliefsen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 324—38. 15/3. Hamburg. Staatl. hyg. Inst.) WOY.

E. v. Raumer, *Die Wirkung der Verwendung von Bindemitteln bei der Wurstfabrikation.* Ein unter der Bezeichnung *Eiweifs-Althen* in den Handel gebrachtes Wurstbindemittel ist ein gelblichweifses Pulver, ohne besonderen Geschmack und Geruch und besteht aus 85,6% Eiweifs (aus 13,7% N berechnet), 10,38% W. und 0,63% Mineralstoffen. Das Pulver läfst sich mit Wasser zu einem klebrigen, zähen Teig anrühren, der beim Erhitzen erstarrt. Vf. hat durch eigene Verss., bei denen ein Wurstbrei mit gewogenen Mengen des Bindemittels und Wasserzusatz in wechselndem Prozentsatz zu Würsten verarbeitet wurde, festgestellt, dafs sich mit Hilfe dieses Mittels über 10% W. mehr in die Wurst hineinverarbeiten lassen, wobei die Würste trotz des erhöhten Wassergehaltes ein tadelloses Aussehen haben und sich mit einem scharfen Wurstmesser in die dünnsten Blättchen aufschneiden lassen. Der Übergewinn kann bis 35% gehen. Verfasser spricht sich für ein energisches Einschreiten gegen den Verkauf derartiger Wurstbindemittel aus. (Z. f. Unters. Nahr-Genufsm. 11. 335—39. 15/3. Erlangen.) WOY.

Wilhelm Plahl, *Über flüssiges Sitogen und seine Haltbarkeit.* Neben dem extraktförmigen Sitogen gelangt auch ein Präparat von sirupöser Konsistenz in den Handel, das einen nicht besonders angenehmen Geruch hat, der den Anschein erweckt, als sei das Präparat verdorben. Vf. hat durch Verss. festgestellt, dafs dieser Geruch dem fl. Sitogen von Haus aus eigen und nicht erst als das Ergebnis

einer stattgefundenen oder stattfindenden Zers. anzusehen ist. An daraufhin besonders geprüften Proben hatte sich selbst während fünfmonatlichem Aufbewahren den Sommer über eine Zers. nicht gezeigt. Das fl. Sitogen hat bei guter Übereinstimmung von verschiedenen Geschäften entnommener Proben im Mittel D^{15}. 1,2352, 37,67 % Extrakt, 20,67 % Asche, davon 17,39 % NaCl, 1,66 % P_2O_5, 2,013 % N, 0,220 % NH_3-N, 0,018 % N des wss. Destillats, 0,250 % flüchtige SS. als Essigsäure berechnet.

Bei Stehen in ursprünglicher Konsistenz veränderte sich das Sitogen nicht. NH_3-N und flüchtige SS. blieben völlig gleich. In Verdünnung mit W. auf eine Konzentration von etwa 0,5 % NaCl trat starke Entw. sporenbildender Bakterien ein, wobei sich reichlich NH_3-N bildete. Ein sich in jedem Sitogen zeigender Bodensatz besteht hauptsächlich aus Ca-Phosphat. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11**. 329—34. 15/3. Prag. K. k. Allgem. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel, deutsche Univ.) Woy.

Frehse, *Künstlich gefärbte Trüffelkonserven.* Die innere fleischige oder erdige M. dieser Trüffel fühlt sich, im Gegensatz zu guten Trüffeln, welche sich elastisch erweisen, weich u. klebrig an. Verd. HCl hellt die Farbe auf und läſst die Adern sichtbarer werden. Die Vergleichsanalyse mit der inneren Masse einer schwarzen Trüffel ergab für Konserve: W. 83,04 %, Asche 1,19 %, unl. Asche 0,50 %, in HCl unl. Asche 0,057 %, Alkalinität der Asche (gegen H_2SO_4) 0,16 %, Cl(NaCl) 0,29 %, Fe_2O_3 0,05 %. Für schwarze Trüffel: W. 77,56 %, Asche 1,58 %, unl. Asche 0,62 %, in HCl unl. Asche 0,01 %, Alkalinität (gegen H_2SO_4) 0,41 %, Cl(NaCl) Spuren, Fe_2O_3 nicht vorhanden. Nach Ausäthern der durch Behandeln des Innern dieser Trüffel mit HCl erhaltenen Fl. und Abdampfen derselben blieb ein schwärzlicher Rückstand, welcher Fe als Tanninverb. enthielt. Da die Verzinnung der Büchse vollständig war, und kein Fe offen lieſs, und da die weiſsen Adern der Trüffel sich bei Ggw. von Fe-Salzen nicht färben, so ergibt sich daraus, daſs diese mangelhaft konservierten Trüffel mittels Tannin und einem Eisensalz gefärbt waren. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 98. 15/3. Brüssel. Lab. d. Steuer-, Zoll- u. Verbrauchs-Steuer-Verwaltung.) Pohl.

Alexander Kossowicz, *Die Zersetzung des französischen Senfes durch Bakterien und deren Bekämpfung.* Bei einem nach französischem Verf. hergestellten Senf zeigten sich Zerss., die in Querrissen und Entw. von Gasen bestanden und mit Auftreten eines eigentümlichen tranig-ranzigen Geruches und Geschmackes, sowie Entmischung der fl. und festen Bestandteile einhergingen.

Vf. isolierte aus dem frisch gemahlenen Senf und aus den in gut verschlossenen Senftiegeln enthaltenen Proben zwei Spaltpilze, *Bacillus sinapivorax* u. *sinapivagus*, deren morphologische Eigenschaften er beschreibt. Der erstere peptonisiert Gelatine, vergärt Dextrose und Galaktose, aber nicht Lävulose, Saccharose und Raffinose, zersetzt Senf unter Gasbildung und Entw. von Knoblauchgeruch. Der Bac. sinapivagus vergärt Zuckerarten nicht, ebensowenig Bier, Würze, Milch, welch letztere er zu einer gelben, klaren Lsg. aufhellt. Er erzeugt (auch auf Senf) einen braunen Farbstoff, beschleunigt die Entmischung des Senfes unter Verschlechterung seines Geruches und Geschmackes. In Bouillon-Agar erzeugt er einen starken Geruch nach $(CH_3)_3N$ und ruft im Senf keine Gasentw. hervor. Diese Bakterien wirken direkt auf Tafelsenf zers. ein.

Auſserdem findet auch ein indirekter Einfluſs von Bakterien auf den Senf statt, der mit Gasbildung einhergeht. Die Zers. des Sinigrins durch das Myrosin in der Senfmaische wird schon durch das entstehende K_2SO_4, noch mehr durch die Essigsäure zu einer Zeit gehemmt, wo noch hinlänglich gärfähiges Sinigrin vorhanden

ist. Spaltpilze, die eine Säureabnahme im Senf zu bewirken imstande sind durch B. von NH_3 etc., beseitigen die Ursache der Hemmung der Myrosineinw., und es tritt dann je nach der Konsistenz des Senfes eine mehr oder weniger kräftige Nachgärung ein.

Die Senfzers. wird verhindert durch Förderung der Senfölbildung (vgl. hierzu Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. **8**. 645; C. **1905**. II. 643), die durch Verwendung eines $\frac{1}{2}$—$1\frac{1}{2}$%ig. Essigs statt des W. und kräftiges Mischen herbeigeführt werden kann, ebenso durch 12-stdg. Einlegen der Gewürze in ca. 4—5%ig. Essig. — Zu den chemischen Veränderungen des Senfes gehört das Ranzigwerden der im Senfsamen enthaltenen fetten Öle durch Oxydationsvorgänge, die die Wrkg. der Bakterien ergänzen. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. **9**. 111—16. März 1906. [Nov. 1905.] Wien. Lab. f. Gärungsphysiol. u. Bakter. K. K. Techn. Hochschule.) Proskauer.

W. D. Bigelow u. **H. C. Gore**, *Untersuchung des Apfelmarkes.* Vff. gelangten zu den folgenden Resultaten: Durch Extraktion mit h. W. können dem *Apfelmark* bis zu 40% entzogen werden. Das Extrakt besteht aus einem Kohlehydratkomplex einem Galaktoaraban. — Die durch A. aus Apfelmost und aus Zider zweiter Pressung ausgefällten Kohlehydratkomplexe enthalten in beiden Fällen, auf den Pentosangehalt bezogen, mehr Galaktan, als das Heifswasserextrakt des Apfelmarkes. — Die Behandlung mit h. W. erniedrigt die Ausbeute an Rohfaser und Zellulose, und es wird eine reinere Zellulose erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 200—7. Febr. U. S. Dep. of Agr., Bureau of. Chem.) Alexander.

O. May, *Zur Verwendung von Saponinen in Brauselimonaden.* Allgemeine Bemerkungen über die Natur u. die physiologische Wrkg. der Saponinsubstanzen, deren Verwendung in der Limonadenfabrikation vom Vf. bekämpft wird. (Pharm. Centr.-H. **47**. 223—26. 22/3.) Düsterbehn.

A. Bonn, *Bericht über die Tätigkeit des städtischen Laboratoriums von Lille für das Jahr 1905.* Von 3165 Proben waren 0,57% verdorben ohne schädlich zu sein, 6,66% verdorben und schädlich, 11,60% verfälscht. Von 409 Butterproben enthielten 60 Margarine, 21 Kokosfett, 25 Antiseptika, 44 einen übermäfsigen Wassergehalt. Von 34 Proben Schokolade hatten 3 ein verfälschtes Fett. Die Milch hatte einen durchschnittlichen Fettgehalt von 3,26%. (Rev. intern. falsific. **19**. 4—5. Jan.-Febr.) Woy.

Medizinische Chemie.

Paul Bruère, *Medizinisch-pharmazeutische Anwendung der Sterilisation in der Kälte zur raschen Herstellung von sterilisierten Einspritzungen von neutralem Chininchlorhydrat in künstlichem Serum.* Durch einfache Umsetzung von $NaHCO_3$ und $FeCl_3$ in berechneten Mengen (15 g $NaHCO_3$, W. ad 500 ccm; 25 g offizineller Eisenchloridlsg., W. ad 500 ccm) ist es möglich, rasch und ohne Anwendung von Hitze ein steriles, künstliches Serum herzustellen, welches zur Bereitung der Chininchlorhydratlsgg. dient. Dieses Verf. kann auch auf dem Marsche und im Felde Anwendung finden, wenn man sich mit einer entsprechenden Ausrüstung versieht. Mufs das W. an Ort und Stelle verwendet werden, so ist zuvor dessen Härtegrad und NaCl-Gehalt mit Hilfe der Seife-, $K_2Cr_2O_7$- und $AgNO_3$-Tabletten von Pignet u. Hue festzustellen, die Härte, wenn sie 15° übersteigt, durch die nötige Anzahl Entmineralisationstabletten (0,25 g Na_2CO_3) auf 10—15° herabzusetzen u. der NaCl-Gehalt bei der Darst. des künstlichen Serums in Rechnung zu ziehen. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 277—81. 16/3. 328—32. 1/4. Medea. Militärhospital.) Düsterbehn.

Friedrich Wohlwill, *Der Kaliumgehalt des menschlichen Harns bei wechselnden Zirkulationsverhältnissen in der Niere.* Vf. untersuchte vier jugendliche Kranke mit orthostatischer Albuminurie. Es ergab sich, dafs der Kaliumgehalt des Urins in der orthostatischen Periode einen Anstieg erfährt, der auch dann hervortritt, wenn man die Kaliumwerte in ihrem Verhältnis zu Δ betrachtet. Das Verhältnis $\frac{K}{Cl}$ wächst um das 2—2½-fache. Das K macht also die Schwankungen des Cl nicht mit u. folgt annähernd den Phosphaten. Zu einer Vermehrung der absol. Kaliummenge kommt es in der Aufstehperiode wohl nie; ganz konstant findet man dagegen neben der beträchtlichen Verminderung der Chloride ein Sinken der molekularen Diurese überhaupt. Die Acidität des Harns (auf Δ bezogen) wurde in zwei Fällen während des Aufstehens relativ vermindert gefunden. Neben der qualitativen Veränderung des Harnes, die in seinem Eiweifsgehalt besteht, erfahren nur das W. u. NaCl eine beträchtliche Änderung, d. h. Abnahme, während die übrigen Harnbestandteile im grofsen und ganzen der Konzentration entsprechend steigen. — Ferner zeigt ein Fall, dafs Kranke mit insuffiziertem Herzen auch in Beziehung auf Kalium analoge Veränderungen der Harnzus. beim Aufstehen zeigen, wie Kranke mit orthostatischer Albuminurie. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 389—97. 4/4. Strafsburg. Mediz. Klinik.) RONA.

H. Füth u. G. Lockemann, *Über den Nachweis von Fleischmilchsäure in der Cerebrospinalflüssigkeit Eklamptischer.* In einem Falle von Eklampsie wurden durch Lumbalpunktion etwa 200 ccm Cerebrospinalfl. entnommen. Diese hatte D. 1,00061, reagierte gegen Lakmus und Phenolphtaleïn alkal., war frei von Sulfaten, enthielt geringe Mengen Eiweifs, gröfsere Mengen Chloride. Die angesäuerte Cerebrospinalfl. wurde mit Ä. ausgeschüttelt. Das alkal. Extrakt gab die UFFELMANNsche Rk. (Z. f. klin. Med. 8. 392), Gelbfärbung der Eisenchloridphenollsg. Von den organischen SS., die diese Rk. aufser Milchsäure noch geben, geht nur Ameisensäure in Ä. über. Diese aber gibt mit dem UFFELMANNschen Reagens keine gelbe, sondern mehr rötliche Färbung, welche beim Schütteln mit Ä. vollständig verschwindet. Somit läfst sich die Gelbfärbung in diesem Falle nur durch die Anwesenheit von Milchsäure erklären. Die UFFELMANNsche Rk. auf Milchsäure läfst sich in folgender Weise noch deutlicher gestalten: Die amethystblaue Eisenchloridphenollsg. (20 ccm H_2O, 0,1 ccm 10%iges $FeCl_3$, 10 ccm 4%iges Phenol) wird, im Reagensglase mit etwas Ä. geschüttelt, dadurch entfärbt. Auf Zusatz der geringsten Menge Milchsäure entsteht die gelbe Färbung, welche bei ihrem Auftreten in der vorher farblosen Lsg. bedeutend deutlicher zu erkennen ist, als wie beim Umschlag aus dem dunklen Amethystblau. In zwei weiteren Fällen wurde die Milchsäure als Zinklaktat abgeschieden und 0,106, bezw. 0,047%, auf die Fl. bezogen, gefunden. Der Milchsäuregehalt der Cerebrospinalfl. war von den untersuchten Proben (Blut u. Harn) der stärkste, u. zwar doppelt so grofs als im Aderlafsblute vom gleichen Tage. (Centralblatt f. Gynäkologie **1906**. 41—43. Leipzig. Univ.-Frauenklinik und Lab. f. angew. Chemie d. Univ. Sep. von den Vff.) WOY.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Arsenferratose* ist eine wohlschmeckende, haltbare Lsg. von Arsenferratin, die 0,3% Fe und 0,003% As enthält. — *Cascoferrin* enthält Triferrin u. einen entbitterten Auszug aus Rhamnus Purshiana. — *Secretin* ist eine Zubereitung aus dem Zwölffingerdarm des Schweines, die von MOORE u. ABRAM als Mittel gegen Diabetes empfohlen wird. Ein längere

Zeit haltbares Präparat ist das Pulvis duodenalis von MARSDEN. — *Jodomaisin* nennt VAUDIN eine Jodeiweißverb. aus Maisin, einem Eiweißkörper des Maises; hygroskopische, gelbweiße, in W. l. M. von bitterem Geschmack. — *Kasucolum* ist Kalium sulfoguajacolicum. — *Sajodin* ist das von E. FISCHER und F. v. MERING dargestellte Ca-Salz der Monojodbehensäure, $(C_{22}H_{42}O_2J)_2Ca$, weißes, geruch- und geschmackloses, in W. unl. Pulver mit 26% Jodgehalt. Soll an Stelle von KJ innerlich gegeben werden. — *Suprarenal-Tonogen* ist eine Lsg. von 0,1 g Nebennierenextrakt, 0,5 g Chloretone und 0,7 g NaCl in 100 g W. — *Acidum amidoformicicum condensatum* nennt J. ROSENBERG ein aus Ameisensäure hergestelltes Präparat, eine schwach alkal. reagierende, etwas bitter schmeckende, ölige Substanz, l. in W., A. und Aceton, unl. in Ä., Chlf., Bzl., welche sich als Antiepileptikum bewährt haben soll. — *Eucalyptine* ist ein öliges Extrakt aus den Blättern von Eucalyptus globulus, dem etwas Guajakol und Jodoform zugesetzt ist, ein grünes, klares Öl, welches bei den verschiedensten Infektionktionskrankeiten subkutan zur Anwendung kommen soll. — *Eucathymin* ist ein konz. Auszug aus Thymus vulgaris, Thymus Serpyllum und Eucalyptus globulus. — *Fortose* ist eine aus Fleisch hergestellte Hemialbumose, ein weißes, fast geruch- u. geschmackloses, in wss. Fll. ll. Pulver mit 85,93% organischer Substanz, 7,73% Mineralbestandteilen, 6,34% W. und 7,918% N. — *Lecin* ist eine klare Lsg. von neutralem Eisenalbuminat. — *Lyptol* ist ein mit W. in jedem Verhältnis mischbares Desinfiziens, welches u. a. Eucalyptol, Menthol und Thymol enthält. (Pharm. Zeitung **51**. 180—81. 24/2. 227. 10/3. 248. 17/3. 278. 28/3.) DÜSTERBEHN.

M. I. Wilbert, *Nassierendes Silberjodid.* Als Mischung, in der ca. 3% des als Heilmittel bekannten frisch gefällten Jodsilbers in wirksamer Form vorhanden sind, empfiehlt Vf. 2,2 g $AgNO_3$, 2,2 g KJ, 50 ccm dest. W. und Schleim von irischem Moos zur Auffüllung auf 100 ccm. Will man groben Nd., so löst man jedes Salz in 5 ccm W. und mischt diese Lsgg., will man leichten flockigen Nd., so löst man in je 50 ccm und gießt nach der Fällung 50 ccm W. wieder ab. (Amer. Journ. Pharm. **78**. 64—68. Febr. GERMAN Hospital, Philadelphia.) LEIMBACH.

Constantin Kollo, *Analyse von Mixture Broux oder Mixture vénitienne.* Unter diesem Namen kommt ein französisches Haarfärbemittel in den Handel. Flasche *A* enthält eine wss., ammoniakal. Kobaltnitratlsg., Flasche *B* eine durch einen Teerfarbstoff rot gefärbte, wss. Pyrogallollsg. Preis 12 Fr. (Pharm. Centr.-H. **47**. 226. 22/3. [März] Bukarest.) DÜSTERBEHN.

C. Bührer, *Über Digitalisdialysat.* Vf. hat GOLAZsches Dialysat, ein Ersatzpräparat, eine Digitalistinktur, sowie ein 10%ig. Digitalisinfus der Kapillaranalyse u. einer chemischen Unters. unterworfen. Die Kapillaranalyse — es wurden 2 cm breite, 20 cm lange Streifen Filtrierpapier 20 Stunden etwa 5 mm tief in die betreffende Fl. eingetaucht — ergab bei der Tinktur einen Absorptionsstreifen von 7 cm Höhe mit 4 Linien, zwei grünen unten und zwei braunen oben, beim Infus einen homogenen Absorptionsstreifen von 12 cm Höhe mit dunklem Rand. Die beiden Dialysate zeigten ein ähnliches Bild, wie das Infus. Die chemische Unters. ließ erkennen, daß das Ersatzpräparat mehr einem wss. Infus, als dem GOLAZschen Dialysat glich. Der Vorzug des letzteren besteht in seinem konstanten Gehalt an wirksamer Substanz. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **44**. 153—54. 17/3.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Alfred Daniel Hall u. **Arthur Amos**, *Die Bestimmung der nutzbaren Pflanzennahrung im Boden durch Anwendung schwach saurer Lösungsmittel.* Die Vff. haben den Einfluß der wiederholten Einw. schwacher SS. auf Boden von bekannter Vorbehandlung untersucht. Als Lösungsmittel dienen W., das mit CO_2 gesättigt ist, und eine $1^0/_0$ig. Citronensäurelsg. Die erste Extraktion entfernt nicht die gesamte Phosphorsäuremenge, die in dem betreffenden Lösungsmittel l. ist, vielmehr ist die Rk. eine umkehrbare, und es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der Phosphorsäuremenge in der Lsg. und im Boden. Für CO_2 und W. ist die Gleichgewichtsstellung für die folgenden Extraktionen annähernd konstant und charakteristisch für die vorhergegangene Behandlung des Bodens. Mit verd. Citronensäure fällt die in Lsg. gehende Phosphorsäuremenge für die ersten 4—5 Extraktionen und wird dann annähernd konstant. Für einen Boden, der jahrelang mit Superphosphat gedüngt worden war, nahm die in Lsg. gehende Phosphorsäuremenge logarithmisch ab. Dies zeigt, daß der gel. Betrag proportional der aktiven M. einer bestimmten, im Boden gegenwärtigen Verb. ist, von der bei jeder Extraktion $^6/_{10}$ gel. werden. Die Gesamtmenge dieser Verb. ist gleich der während der letzten 50 Jahre als Düngung verwendeten Phosphorsäuremenge nach Abzug des mit den Pflanzen entfernten Betrages. Böden, die mit verschiedenen Phosphaten gedüngt worden sind, zeigen diese Regelmäßigkeit nicht. Hieraus geht hervor, daß im Boden Phosphate von verschiedener Löslichkeit vorhanden sind. Die vorliegenden Resultate sprechen nicht für die Richtigkeit der Theorie, daß alle Böden in dem Bodenwasser eine Phosphorsäurelsg. bilden, die annähernd die gleiche Zus. zeigt und unabhängig von den benutzten Düngemitteln ist. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 11—13. 29/1.; J. Chem. Soc. London **89**. 205—22. Februar.) POSNER.

G. S. Fraps, *Nitrifikation und Ammonifikation einiger Düngemittel.* Bei der Forts. früherer Unterss. (vgl. C. **1904**. II. 1426 und 1427) gelangte Vf. zu Resultaten, die folgendermaßen zusammengefaßt werden: 1. Stickstoffdünger können in zwei Klassen eingeteilt werden, in solche, die direkt von den Pflanzen assimilierbaren N enthalten, und solche, deren N erst von Wert ist, wenn er in assimilierbare Verbb. übergeführt worden ist. — 2. Der Wert eines Düngemittels, gemessen an der relativen Menge der gebildeten Nitrate, hängt von der Natur des Bodens ab. — 3. Die auftretenden Variationen werden zuweilen von dem Bedürfnis des Bodens nach anderen düngenden Stoffen veranlaßt, die durch das Material gleichzeitig zugeführt werden. — 4. Die relativen Mengen HNO_3- und NH_3-N, die unter gleichen Bedingungen aus verschiedenen Materialien gebildet werden, hängen hauptsächlich von der Art des Materials ab. Der Bodenist jedoch von einigem Einfluß. — 5. Die ammonifizierende Gruppe von Organismen ist nicht so empfindlich gegen die Beschaffenheit der Pflanzennährstoffe im Boden, als die nitrifizierenden Organismen. — 6. Bei einem Versuch zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit von Nitraten und NH_3 wurde NH_3 am schnellsten während der ersten Woche gebildet, in der zweiten ist die Bildung noch positiv, wird aber in der dritten Woche infolge der Umwandlung in Nitrate negativ. Die Nitrifikation beginnt in der zweiten Woche, erreicht während der dritten ihr Maximum und nimmt dann wieder ab, ist also periodisch. Die Gesamtumwandlung ist während der ersten Woche am größten, nimmt bis zur vierten Woche ab und wird dann unregelmäßig. — 7. Da ein großer Teil des assimilierbar gewordenen N in Form von NH_3 vorhanden ist, ist der Anteil des NH_3 an der Ernährung der Pflanze

wahrscheinlich ein größerer, als gewöhnlich angenommen wird. — 8. Für die meisten kultivierten Pflanzen ist NH_3 wahrscheinlich von geringerem Werte, als Nitrate, und das Nitrifikationsvermögen der Böden ist von Wichtigkeit. — 9. Für den Vergleich verschiedener organ. Materialien ist die Best. der relativen Mengen HNO_3- und NH_3-N von Wichtigkeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 213—23. Febr. Texas. Exp. Stat.) ALEXANDER.

W. F. Sutherst, *Acidität des Wurzelsaftes.* Die Acidität des Wurzelsaftes, welche, wie DYER gezeigt hat, bei den verschiedenen Kulturpflanzen beträchtlich schwankt, steht nicht in Zusammenhang mit der Mineralstoffaufnahme der Pflanzen; vielmehr enthalten nach der vom Vf. mitgeteilten Tabelle gerade die Pflanzen mit stark saurem Wurzelsaft weniger Mineralstoffe wie die mit schwächer saurem Saft. Da sich nun in allen Pflanzenwurzeln eine saure Fl. findet, so ist zu vermuten, daß das Wachstum in sehr kalkreichen Böden durch die neutralisierende Wrkg. des $CaCO_3$ gehemmt wird. Hierauf bezügliche Verss. mit Weizen in einem Boden, der 1,30, 11,26, bezw. 21,40% $CaCO_3$ enthielt, ergaben in der Tat, daß sich die Menge der oberirdischen Organe mit zunehmendem CaO-Gehalt des Bodens verminderte. Das Gewicht der Wurzeln blieb nahezu konstant, ihre Länge nahm erheblich zu. Die Wrkg. des $CaCO_3$ äußerte sich ferner in einer Verminderung der Acidität des Wurzelsaftes u. in einem niedrigeren Gehalt der Trockensubstanz an Asche. Die Wurzeln hören nach Aufnahme ihres Bedarfs an CaO sehr wahrscheinlich auf, die Mineralsubstanz zu lösen, u. die Pflanze vermag eine bestimmte Mineralsubstanz, z. B. ein Phosphat, bei großem Überschuß einer anderen nicht zu bevorzugen. Möglicherweise bilden die Wurzeln in Berührung mit großen Mengen $CaCO_3$ eine Kruste von Ca-Oxalat u. -Tartrat, die den Eintritt der Bodenfeuchtigkeit und den Austritt des sauren Wurzelsaftes hindert; daher suchen auch die Wurzeln aus dem Bereich der Carbonatregion herauszuwachsen. (Chem. News **93**. 131—32. 23/3.) MACH.

Siegfried Strakosch, *Über den Einfluß des Sonnen- und des diffusen Tageslichtes auf die Entwicklung von Beta vulgaris (Zuckerrübe).* In 2-jährigen Verss. wurde auf einem frei gelegenen Felde das direkte Sonnenlicht durch eine Holzwand, bezw. durch Gazewände verschiedener Dichte abgehalten. Aus seinen Beobachtungen und Unterss. folgert Vf.: Die *Zuckerrübe* kann in ausschließlich diffusem Tageslicht, genügende Stärke vorausgesetzt, zu n. Entw. gebracht werden; doch bewirkt das direkte Sonnenlicht eine sich besonders in Substanzvermehrung äußernde Förderung (bei der Wurzel viel stärker als bei den Blättern). Fehlt die direkte Besonnung, so nehmen die Nichtzuckerstoffe im Rübensaft zu, und der Zuckergehalt nimmt ab, doch nicht in dem Maße wie die Substanzmenge des Rübenkörpers. Bei den im diffusen Lichte gezogenen Blättern, die auch kleinere u. anders verteilte Stomata aufweisen, ist die interzellulare Transpiration schwächer, u. die Ableitung der Assimilate eine langsamere. Mit zunehmender Lichtintensität verringern sich in den Blättern die Monosaccharide, unter denen anscheinend die *Glucose* vorherrscht, im Verhältnis zu den Disacchariden. Es ergaben sich ferner Anhaltspunkte dafür, daß der *Rohrzucker* im Rübenblatt nicht als intermediäres Prod., sondern als fertig gebildeter Reservestoff anzusehen ist, und als solcher in den Rübenkörper wandert. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 1—11.) MACH.

F. Strohmer u. H. Briem, *Beobachtungen über normale und abnormale Stengelbildung bei Schoßrüben und Untersuchungen über die Wanderung des Zuckers in der Rübe.* Während der von n. Schoßrüben gebildete Stengel als Träger der Assimilations- und Fruktifikationsorgane dient, bildeten 2 abnorme, von den Vff.

näher untersuchte Rüben bis 31 cm lange Stengel, an deren Ende sich, wie bei einjährigen nicht samentragenden Rüben Blattrosetten entwickelten. Die chemische Unters. ergab, dafs die Wurzeln der abnormen Pflanzen relativ reich an Zucker, u. dafs auch die Stengel 4,0, bezw. 6,1% Rohrzucker, dagegen keine reduzierenden Zuckerarten enthielten. Hieraus ist zu schliefsen, dafs die Umwandlung der reduzierenden Zucker auch bei n. Rüben bereits in den Blättern selbst erfolgt, und der Zucker schon als *Rohrzucker* in die Wurzel transportiert wird (vgl. auch das vorst. Ref.). Eine weitere Stütze für die Annahme, dafs unter sonst gleichen Bedingungen der Zuckergehalt der Wurzeln in erster Linie von einer für die B. des Zuckers günstigen Entw. des Blattapp. abhängig ist, sehen Vff. darin, dafs die eine Rübe mit einem Stengel und einer Blattrosette im ganzen 140,2 g, die andere mit 3 Stengeln u. Rosetten trotz geringeren Gesamtgewichts 165,5 g Rohrzucker erzeugt hatte. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 23—28. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. für Rübenzucker-Ind.) MACH.

F. Strohmer und **B. Bauriedl**, *Über die Strohaufschliefsung zu Futterzwecken nach dem Verfahren von Prof. F. Lehmann (Göttingen).* An einer in Steinitz in Österreich eingerichteten Anlage wurde das LEHMANNsche Verf. (Dtsch. landw. Presse **19**. 445; C. **1902**. II. 1388) eingehend studiert. Nach Schilderung des technischen Prozesses, bei dem sich die Anwendung einer 3%ig. Natronlauge und einer Dauer des ganzen Kochprozesses von 10 Stunden als zweckmäfsig erwiesen hat, wird über Fütterungsverss. berichtet, worüber im Original nachzusehen ist.

Die chemische Unters. der gewonnenen Prodd. (es werden eine Reihe von Analysen der nach verschiedener Arbeitsweise hergestellten Dämpfstrohsorten von Roggen und Leguminosen mitgeteilt) liefs erkennen, dafs das Rohproteïn, die Eiweifsstoffe und das Rohfett durch das Dämpfen eine beträchtliche Verminderung erfahren, und dafs auch die Verdaulichkeit der verbleibenden Eiweifsstoffe stark herabgesetzt wird. Die N-freien Extraktstoffe nehmen gleichfalls etwas ab, während die Rohfaser zunimmt. Der Wert des Verf. liegt, wie auch schon LEHMANN hervorgehoben hat, darin, dafs das Stroh von den die Verdauung hemmenden, inkrustierenden Substanzen (Lignin) befreit wird und die N-freien Extraktstoffe, sowie die Rohfaser in eine für den tierischen Organismus viel leichter aufnehmbare Form verwandelt werden; zudem kommt der Gehalt des Cerealienstrohes an Fett und Eiweifs kaum in Betracht. Der wahre Produktionswert des Futters kann jedoch nur durch exakte Ausnutzungsverss. festgestellt werden. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 54—77. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. f. Rübenzucker-Ind.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ferruccio Zambonini, *Über die Konstitution des Titanits.* Im Anschlufs an die Unterss. über die Drusenmineralien des Syenits der Gegend von Biella (Z. f. Kristall. **40**. 246; C. **1905**. I. 953) hat Vf. sich näher mit der dem *Titanit* zukommenden Konstitution beschäftigt. H. ROSE (POGG. Ann. **62**. 253) stellte für den Titanit die Formel $\dot{C}a_2\ddot{S}i + \ddot{T}i_2\ddot{S}i$ auf, BERZELIUS (Årsberättelse **1845**. 275) schlug dagegen $2\dot{C}a\ddot{S}i + \dot{C}a\ddot{T}i_2$ und BLOMSTRAND (Dentesk. kongl. physiograph. Förenig. i Lund 1878) $(TiO\cdot O_2)(Ca\cdot O_2)Si$ vor. Letzterer nahm für die, dreiwertige Elemente enthaltende, Titanite die allgemeine Formel $2(\overset{II}{R}_1\overset{III}{R}_2O_3, TiO)O, SiO_2$ an, GROTH dagegen (Tabellarische Übersicht der Mineralien **1882**. 118) betrachtet sie als Gemische von $CaTiSiO_5$ u. $(Al, Y)_2SiO_5$. Alle neueren chemischen Unterss. über das

Ti, das ihm homologe Zr u. das diesen beiden Elementen nahestehende Sn zeigen aber nach Vf. die große Tendenz dieser Metalle zur B. komplexer Anionen. Nach dem allgemeinen Verhalten des Ti wird man daher wohl folgern können, daß der Titanit das Ca-Salz einer komplexen *Titankieselsäure* der Formel $TiO:SiO_4\cdot Ca$ ist. Die in manchen Varietäten des Titanits sich findenden Metalle Fe, Al, Y und Ce ersetzen höchst wahrscheinlich das zweiwertige Titanit TiO: durch 2 einwertige Gruppen $\overset{III}{R}O$. Denn auch nach den Analysen, deren Übereinstimmung allerdings noch manches zu wünschen übrig läßt, nimmt bei Ggw. dieser dreiwertigen Elemente im allgemeinen der Gehalt an TiO_2 ab. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 291—95. 4/3.*) ROTH-Breslau.

Luigi Colomba, *Über den Scheelit von Traversella.* Die Arbeit ist mehr kristallographischen Inhalts. Vf. beschreibt Formen, wie sie für den *Scheelit* von Traversella und zum Teil für den Scheelit überhaupt nicht beobachtet worden sind. Die Analyse von 4 Proben ergab folgende Zahlen in %:

Varietät [1])	WO_3	MoO_3	CaO	MgO	Summe
Farblos	77,03	3,15	19,73	—	99,91
Rotbraun	77,35	2,46	18,33	1,67	99,81
Braungrün	78,75	1,47	19,23	0,55	100,00
Orangegelb	79,68	0,72	19,43	Spuren	99,83

[1]) Alle diese Varietäten enthielten geringe Spuren von Di_2O_3 u. Ce_2O_3, die als Kalk mitberechnet wurden.

Die Kristalle des Scheelits sind sehr verschieden u. manchmal auch sehr groß. So ist z. B. ein Kristall der Sammlung der Scuola d'applicazione degli Ingegneri über 10 cm hoch und 1,275 kg schwer. In den großen Kristallen, vergesellschaftet mit Dolomit, finden sich manchmal Einschlüsse anderer kleinster Scheelitkristalle. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 281—90. 4/3.* Turin. Mineralog. Univ.-Institut.) ROTH-Breslau.

K. Dost, *Die Löslichkeit des Luftsauerstoffs im Wasser.* In natürlichen Gewässern ist des öfteren schon ein höherer O-Gehalt festgestellt worden, als er der WINKLERschen Löslichkeitstabelle entspricht. Man hat hierfür als Grund angegeben, daß mikroskopische, grüne Pflanzen unter der Einw. des Lichtes im Stande sind, so erhebliche O-Mengen an das W. abzugeben, daß dessen O-Gehalt auf mehr als das 3-fache desjenigen Wertes wachsen kann, der beim vollkommenen Ausgleich mit dem O-Gehalt der Atmosphäre erreicht wird. Von der Erwägung ausgehend, daß W., bei einer tiefen Temperatur mit Luft gesättigt langsamer Erwärmung überlassen, den Luft-O nicht proportional der Temperaturerhöhung abgeben wird, sondern, ihn zurückhaltend, *übersättigte Lösungen von Luft-O im Wasser* bildet, hat Vf. Verss. über diesen Punkt angestellt. Die Verss. zeigten, daß durch langsames Erwärmen gesättigter Lsgg. von O in W. tatsächlich übersättigte Lsgg. erhalten werden können. Bei den Verss. stieg der Gehalt an überschüssigem O bis auf 20% des WINKLERschen Wertes. Daß trotzdem bei allen Nachprüfungen der WINKLERschen Tabelle immer dieselben Werte erhalten wurden, erklärt sich dadurch, daß man immer bemüht war, nur W. zu untersuchen, das bei stets gleich bleibender Temperatur mit Luft gesättigt worden war. (Mittlgg. d. Kgl. Prüfungsanst. für Wasserversorg. u. Abwässerbes. **1906**. Heft 7. 168—71. Berlin.) PROSKAUER.

H. Grosse-Bohle, *Untersuchungen über den Sauerstoffgehalt des Rheinwassers.*

Vf. beobachtete bei Unterss. des Rheinwassers bei Köln mehrfach einen O-Gehalt, der höher war als der von WINKLER für die betreffende Wassertemperatur ermittelte Sättigungswert (vgl. vorstehendes Referat). Der Umstand, dafs an Tagen, an denen eine Übersättigung mit O gefunden war, die Temperatur des Rheinwassers bei Köln ziemlich hoch und durchweg im Steigen begriffen war, führte den Vf. zu der Vermutung, dafs die *O-Übersättigung des Wassers eine Folge der eingetretenen Erwärmung des Wassers* sei. Diese Vermutung wurde durch den Vers. bestätigt. Im Sommer fand Vf. die O-Sättigungsgrenze vielfach überschritten, während sich im Winter die verhältnismäfsig gröfsten O-Fehlbeträge ergaben. Bei einem verunreinigten Gewässer liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt: in der w. Jahreszeit bewirken die Bakterien eine starke Veränderung des O-Gehaltes, in der k. üben sie nur einen sehr geringen Einflufs in dieser Richtung aus, so dafs man in einem verunreinigten Flusse im Sommer einen geringen, im Winter einen ziemlich hohen O-Gehalt antreffen wird.

Die O-Zehrung im Rheinwasser war gering und an den Tagen, an denen es mit O übersättigt war, nicht merklich verändert. Im Winter kann sie fast vernachlässigt werden, während sie im Sommer höchstens 0,3—0,6 ccm in 24 Stunden betragen dürfte.

Dem beobachteten zähen Festhalten des O-Überschusses beim Erwärmen des W. entspricht eine träge Aufnahme neuer Gasmengen beim Abkühlen. Die beim langsamen Erwärmen u. Abkühlen kleiner Wassermengen gemachten Beobachtungen geben dasselbe Bild, wie es der Rhein in verschiedenen Jahreszeiten darbietet. (Mittlgg. d. Kgl. Prüfungsanst. für Wasserversorg. u. Abwässerbes. **1906**. Heft 7. 172—83. Köln a. Rh.) PROSKAUER.

D. Negreanu, *Die spezifischen Widerstände der Mineralwässer. Unterscheidung natürlicher Mineralwässer und künstlicher Mineralwässer mit Hilfe der spezifischen Widerstände.* Vf. hat nach der Methode von KOHLRAUSCH mittels Wechselströmen den spezifischen Widerstand einer Reihe Mineralwässer zu bestimmen gesucht und gefunden, dafs er nur Widerstände, die den OHMschen proportianol sind, und nicht diese selbst messen kann. Der spezifische Widerstand eines jeden Mineralw., der umso kleiner ist je gröfser die Konzentration, ist nahezu eine physikalische Konstante und dient dazu, das W. von anderen natürlichen und künstlichen Wässern zu unterscheiden. Der Widerstand nimmt mit der Temperatur ab und läfst sich bei einer Temperatur t als Funktion des Widerstands bei 18° nach der Formel $R_t = R_{18}$ $[1 - a(t - 18)]$ ausdrücken, wobei a angenähert $= 0{,}02$. Vf. hat sein Gesetz geprüft an Trinkw. von Bukarest ($R_{18} = 1760$ Ohm, $a = 0{,}025$), W. von Caciulata ($R_{18} = 328$, $a = 0{,}019$), Mineralw. der Slanic-Quelle I. ($R_{18} = 114$ Ohm, $a = 0{,}024$), W. der Slanic-Quelle III. ($R_{18} = 48$ Ohm, $a = 0{,}023$), W. der Slanic-Quelle VI. ($R_{18} = 27{,}5$ Ohm, $a = 0{,}024$), W. der Vichy-Quelle Celestins ($R_{18} = 140$ Ohm, $a = 0{,}023$), W. von Vitel, Grofse Quelle ($R_{18} = 500$, $a = 0{,}027$) Mineralw. von Evian, Quelle Cachat ($R_{18} = 1280$ Ohm, $a = 0{,}026$) und 2 künstl. Wässern. (Bullet. Societ. de Sciinte din Bucaresci **14**. 577—601. Nov.-Dez. 1905.) LEIMBACH.

Analytische Chemie.

J. Brand, *Getreidekontrollmappe.* Bei der äufseren Prüfung von Getreide, besonders von Gerste u. Malz, ist man bestrebt, die auf einer Fläche ausgebreiteten Körner von allen Seiten zu betrachten. Um es mit Sicherheit zu erreichen, dafs alle Körner auf beiden Seiten zur Betrachtung kommen, benutzt Vf. zwei mit Stoff gefütterte Metallplatten nach Art von Mappendeckeln, welche sich in einem zu

einer Röhre erweiterten Rückenscharnier um 180° drehen lassen. Auf eine Seite der geöffneten Mappe wird das zu untersuchende Getreide flach ausgebreitet, durchsucht, dann der Deckel zugeklappt, die Mappe gewendet und jetzt, da durch die beiden Deckel die Körner so geprefst liegen, dafs sie sich nicht im geringsten bewegen können, sicher die Rückseite der Körner betrachtet. Zu beziehen durch O. Reinig, München. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 184. 23/3. München. Wissenschaftl. Station für Brauerei.) Woy.

Otto Mohr, *Refraktometrische Extraktbestimmung bei der Malzanalyse.* In Fortführung der Verss. (Wchschr. f. Brauerei **22**. 616; C. **1905**. II. 1611) hat Vf. Tabellen ausgearbeitet, bei denen die mit dem Zeissschen Eintauchrefraktometer erhaltenen Refraktometeranzeigen auf Grade Balling umgerechnet sind. Die von Wagner in seiner Inauguraldissertation gegebene Tabelle gibt für den Extraktgehalt in Malzwürzen keine zutreffenden Resultate. Es hat sich gezeigt, dafs der Malztypus, ob dunkel oder helles Malz vorliegt, für die Umrechnung der Refraktometerzahlen von gewissem Einflufs ist. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 136—40. 24/3. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) Woy.

Henry Julius Salomon Sand, *Die schnelle Elektroanalyse der Metalle.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Vf. hat eine Methode zur schnellen elektrolytischen Fällung von Metallen zur Analyse durch ein bestimmtes Potential beschrieben. *Silber* kann aus sd. Acetatlsg. in ca. 6 Minuten vom Kupfer getrennt werden; *Kupfer* von Bi in sd. Tartratlsg. in ca. 8 Minuten. (Die Operation mufs einmal wiederholt werden, weil der erste Nd. noch Spuren von Kupfer enthält.) Infolge der starken Rührwirkung der Elektroden wird *Wismut* leicht als festhaftender Nd. aus Nitratlsg. gewonnen. Folgende Metalle sind bisher mit Erfolg untersucht worden: Kupfer wurde mit Strömen von 10 Amp. und ca. 3 Volt abgeschieden, Blei als Peroxyd, Silber aus sd. ammoniakal. oder Acetatlsg. u. Wismut. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 43. 9/2. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) Posner.

R. Namias, *Zur Untersuchung von Eisenerzen und Schlacken.* Vfs. Arbeit (Mon. scient. [4] **19**. I. 279; C. **1905**. I. 1483) ist von Macri (S. 395) ungünstig beurteilt worden. Macri hat sodann ein Verf. angegeben, das Vf. in gleicher Weise schon 1892 beschrieben, inzwischen aber als ungenau verlassen hat, wie er in oben genannter Arbeit näher auseinandergesetzt hat. Die Verluste bei der Zerkleinerung des durch ZnO erhaltenen Nd. werden dadurch unschädlich gemacht, dafs man den zerkleinerten Nd. vor Fortsetzung der Analyse abermals wägt. Die Tonerde braucht sich nach dem Glühen gar nicht mehr in HCl zu lösen, das allein notwendige Fe_2O_3 l. sich aber völlig. (Mon. scient. [4] **20**. I. 266. April.) Woy.

George T. Holloway, *Die Untersuchung von Quecksilbererzen.* Bei der Best. des Hg-Gehalts von Erzen ist die Eschkasche Probe in ihrer Verbesserung von Chism (Berg-Hüttenm.-Ztg. **58**. 149; C. **99**. I. 996) noch immer die beste. Vf. hat an ihr nur die Abänderung getroffen, dafs er auf das Silberblech zur Kühlung ein mit Zu- und Ablauf versehenes, geschlossenes Kupferschälchen stellt. Von Erzen mit weniger als 1% Hg werden 2 g, von Erzen mit 1—2% Hg 1 g, mit 2—5% 0,5 g, mit 5—10% 0,25 g eingewogen. Das Erz wird mit Eisenfeilspänen gemischt. Der zur Benutzung kommende Porzellantiegel wird am oberen Rande durch Schmirgelpapier glattgeschliffen. Die Methode ist auch auf Hg-Salze anwendbar. (The Analyst **31**. 66—71. März. [7/2.]) Woy.

Kurt Mentzel, *Zur Bestimmung der schwefligen Säure im Fleisch.* Durch

Verss. mit Fleisch, das sicher frei von SO_2 war, hat Vf. festgestellt, dafs bei der Destillationsmethode mit Phosphorsäure Stoffe überdestillieren, die durch Jod zu H_2SO_4 oxydiert werden. Ihre Menge entspricht etwa 1 mg SO_2 aus 100 g Fleisch. Durch den Zusatz von Zwiebeln zum Fleisch findet eine Vermehrung des scheinbaren Gehalts des Fleisches an SO_2 bis zu etwa $^1/_2$ mg für 100 g zwiebelhaltigen Fleisches statt. Aus 50 g Zwiebeln wurde eine 0,0060% SO_2 entsprechende Menge $BaSO_4$ im Destillat erhalten. Bei der Prüfung der Empfindlichkeit der Rk. mit Kaliumjodatstärkepapier fand Vf. folgendes: Werden 20 g Hackfleisch in einem Erlenmeyerkolben von 150 ccm Rauminhalt mit etwa 30 ccm frisch ausgekochtem k. W. vermischt, so lassen sich auf Zusatz von Phosphorsäure beim raschen Erwärmen durch ein am Korkstopfen befestigtes, feuchtes Kaliumjodatstärkepapier noch 2 mg SO_2 in 100 g Hackfleisch nachweisen. Geringere Mengen entziehen sich der Beobachtung. Bei der Destillationsmethode mufs man bei so niedrigem Gehalte stets einen blinden Vers. nebenhergehen lassen und für die mit Wasserdämpfen flüchtigen, durch Jod zu H_2SO_4 oxydierbaren Stoffe des Fleisches einen Durchschnittswert im Betrage von 1 mg SO_2 auf 100 g Fleisch in Anrechnung bringen. Nach den vorliegenden Unterss. ist man berechtigt, ohne besondere Berücksichtigung des blinden Vers. u. der H_2SO_4 liefernden Stoffe der Substanzen von einem Zusatz von SO_2 zu sprechen, sobald der gefundenen $BaSO_4$-Menge mehr als 4 mg SO_2 in 100 g Fleisch, oder mehr als 5 mg SO_2 in 100 g zwiebelhaltigem Fleisch entsprechen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 320—24. 15/3. 1906. [Dez. 1905.] Hamburg. Staatl. hyg. Inst.) Woy.

H. B. Bishop, *Die Bestimmung kleiner Mengen Arsen.* Nach Verss. des Vf. können entsprechend den Angaben von Lockemann (Z. f. angew. Ch. **18**. 416; C. **1905**. I. 1336) $^1/_{10000}$ mg As durch die Marshsche Probe nachgewiesen werden. Aus konz. H_2SO_4 oder Substst., die sich in konz. H_2SO_4 lösen oder durch diese zers. werden, kann As leicht durch Dest. mit HCl und SO_2 isoliert werden. Diese Abscheidungsmethode bietet den Vorteil, dafs grofse Proben angewendet werden können, dafs verhältnismäfsig wenig Reagenzien erforderlich sind, und dafs keine störenden Substst. in den Marshschen App. gebracht werden, so dafs unter einheitlichen Bedingungen gearbeitet werden kann. HCl kann, entgegen den Angaben von Lockemann (l. c.), As-frei erhalten werden, und zwar auf folgende Weise: Aus einer Vorratsflasche, die durch $KClO_3$ oxydierte HCl enthält, wird die S. mittels eines Hebers auf den Boden eines 2 Liter-Destillationskolbens gebracht, der ca. 500 ccm konz. H_2SO_4 enthält. Der Kolben wird gelinde erwärmt, und die entweichende, etwas Cl_2 enthaltende HCl durch 2 mit je 1 l k. konz. H_2SO_4 beschickte Waschflaschen und dann in gekühltes dest. W. geleitet. Die so gewonnene, 20—22° Bé starke S. wird mit SO_2, das einem mit fl. SO_2 gefüllten Cylinder entnommen wird, gesättigt.

Zur Abscheidung des As durch Dest. benutzt Vf. den in Fig. 46 abgebildeten App. Die H_2SO_4-Probe wird in den Destillierkolben *A* gebracht. *B* enthält das SO_2-HCl-Gemisch. Das Verbindungsrohr hat einen Glashahn *C* u. ist an dem am Boden von *A* befindlichen Ende zu einer Kapillare ausgezogen. Das Ansatzrohr von *A* ist durch einen Vorstofs mit der Vorlage *D* verbunden, die zur vollständigen Absorption des Gases noch mit dem U-Rohr *E* verbunden ist. Der Druck, der erforderlich ist, um die HCl durch die Kapillare in die h. H_2SO_4 zu pressen, wird durch komprimierte Luft ausgeübt. Die Druckluft wird durch ein mit *B* und *F* verbundenes T-Rohr eingeführt. Die Luft durchstreicht die in *F* befindliche Wassersäule und übt auf *B* einen Druck aus, der der Höhe dieser Wassersäule (ca. 3 Fufs) entspricht. Die H_2SO_4-Probe (ca. 95%ige H_2SO_4) wird auf 150—200° erhitzt und der Zuflufs des SO_2-HCl-Gemisches so reguliert, dafs 50—75 ccm während der ein-

ständigen Dest. verbraucht werden. In *D* wird das entweichende $AsCl_3$ in 50 ccm k. W. absorbiert. Das erste Destillat enthält alles As, das zweite zuweilen eine Spur. Der Inhalt von *D* und *E* wird in einer Schale mit etwas $KClO_3$ oxydiert, auf dem Wasserbade auf 5—10 ccm eingedampft und dann mittels einiger ccm 15%iger H_2SO_4 in den MARSHschen Apparat gespült. Die Form des vom Vf. benutzten MARSHschen App. ist in Fig. 47 abgebildet. *A* faßt ca. 10 ccm und ist mit einem Glasstopfen versehen. Der engere Schenkel von *A* geht in das Trichterrohr *C* über u. hat einen Glashahn. Das Ansatzrohr *D* ist mit neutralem, entwässertem $CaCl_2$ gefüllt, und an dieses ist das Rohr *E* aus schwer schmelzbarem Glase angeschlossen, das durch *F*, einen Brenneraufsatz aus Drahtgewebe, geführt u. in eine Kapillare ausgezogen ist. Zur Ausführung der Probe werden in *A* einige Stücke verkupfertes Zn eingelegt, die Luft durch einen einem Cylinder mit komprimierter CO_2 entnommenen CO_2-Strom, der durch den Quetschhahn *B* reguliert wird, verdrängt. Nachdem nach einigen Minuten der Gasstrom unterbrochen worden ist, wird die Probe durch *C* eingeführt. An einer durch einen in W. eintauchenden Wattebausch gekühlten Stelle der Kapillare wird der As-Spiegel zur Abscheidung gebracht. Bei jeder Probe werden genau die gleichen Bedingungen eingehalten, wie bei der Darst. der Vergleichsspiegel. (Zeitdauer immer 1 Stunde.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 178—85. Febr.) ALEXANDER.

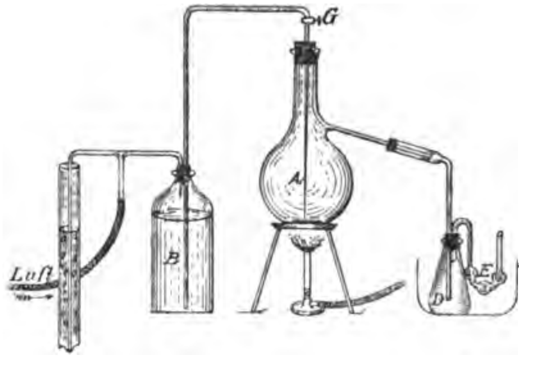


Fig. 46.

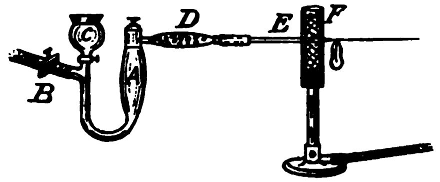


Fig. 47.

Gabriel Bertrand und **Zoltán Vámossy**, *Über die Bestimmung des Arseniks nach der Marshschen Methode.* (Vgl. S. 703.) Bei der Behandlung des Arsenringes mit HNO_3 wird bisweilen auch das Glas selbst angegriffen und in diesen Fällen ein größerer Gewichtsverlust erhalten, als dem Arsenring entspricht. Vff. empfehlen deshalb, den Arsenring nicht durch HNO_3, sondern durch k. NaOCl-Lsg. zu lösen. — In dem Entwicklungskolben haben Vff. nach beendigter Best. nie mehr als $^1/_{100}$ mg As nachweisen können. — Das weitere Studium der MARSHschen Methode hat die Vff. dahin geführt, die von BERTRAND bereits früher (Ann. Chim. Phys. [7] **29**. 242; C. **1903**. II. 127) eingehend beschriebene Arbeitsweise in einigen wenigen Punkten wie folgt abzuändern. Die Röhre, in der sich der Arsenspiegel absetzt, ist in einer Länge von 40 cm (bisher 20 cm) zu erhitzen. Die Weite dieser Röhre hat, wenn mehr als 0,01 g As zu bestimmen sind, 2 mm (bisher 1 mm) zu

betragen. Das die Röhre verlassende Gas ist nicht mit W., sondern mit einer wss. $AgNO_3$-Lsg. zu waschen.

Die Schnelligkeit des Gasstromes ist noch mehr zu verlangsamen und der Überschufs an H möglichst zu beschränken. Dies führt dazu, die Zn- und H_2SO_4-Menge zu verringern. Der kleine Kühler, welcher beim Nachweis von Arsenspuren notwendig ist, kann wegbleiben, wenn mehr als $^1/_{100}$ mg As vorhanden sind. Bei Beginn der Arseneinführung sollen nicht mehr als 1—3 ccm Gas den App. pro Minute passieren, nach 2 Stunden ist eine Schnelligkeit von 4—5 ccm gestattet, die gegen das Ende der Operation noch zunehmen darf. — In der $AgNO_3$-Lsg. darf kein schwarzer Ag-Nd. entstehen, eine geringe Färbung ist ohne Belang. Hat sich jedoch ein Nd. gebildet, ist also ein Teil des AsH_3 unzers. durch den App. hindurchgegangen, so wechselt man die Vorlage, giefst den Inhalt der ersten Vorlage in eine Porzellanschale, dampft ihn unter Zusatz von etwas HNO_3 zur Trockne, löst den Rückstand in W., fällt das Ag durch NaCl aus, dampft das Filtrat unter Zusatz von einigen Tropfen H_2SO_4 von neuem ein, um die HNO_3 zu entfernen, nimmt den Rückstand in 4—5 ccm W. wieder auf und läfst die Lsg. in den Entwicklungskolben zurückfliefsen. — Um sich davon zu überzeugen, dafs sich das gesamte As in der Röhre abgelagert hat, schiebt man einen etwa 1—2 cm breiten Ring von Rauschgold über die den Arsenspiegel enthaltende Stelle der Röhre und erhitzt den Ring gelinde, wobei der unter diesem Ring liegende Teil des Arsenspiegels sich in der Richtung des Gasstromes verflüchtigt. Setzt sich an dieser freien Stelle der Röhre nachher kein neuer Arsenspiegel ab, so ist die Operation beendigt. (Ann. Chim. Phys. [8] **7**. 523—36. April.) DÜSTERBEHN.

D. W. Horn, *Wechselnde Empfindlichkeit bei der Kolorimetrie des Chroms.* Bei der Beschreibung kolorimetrischer Methoden wird entweder angegeben oder angenommen, dafs verd. Lsgg. anzuwenden sind. Die Wahl der für die quantitative Best. am besten geeigneten Nuancen wird dagegen meist dem individuellen Ermessen anheimgestellt. Die Anwendung kolorimetrischer Methoden in dieser allgemeinen Weise beruht auf der Annahme, dafs bei allen Lsgg., die verdünnter sind, als die durch ihre Farbtiefe zweifellos ungeeigneten konz. Lsgg. die Empfindlichkeit praktisch die gleiche ist. Beobachtungen, die Vf. bei der *Kolorimetrie des Chroms* gemacht hat, haben gezeigt, dafs diese Annahme unrichtig ist. Die Empfindlichkeit ist zweifellos variabel, und die Leichtigkeit, mit der die Best. ausgeführt werden kann, ändert sich mit der Konzentration. Eine einfache Beziehung zwischen Konzentration und Empfindlichkeit existiert nicht, noch kann eine solche Beziehung mit Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden. Messungen, die Vff. mit Kaliumdichromatlsgg. ausgeführt hat, haben das (auch von mehreren anderen Analytikern bestätigte) Resultat ergeben, dafs die Empfindlichkeit am gröfsten ist bei Lsgg., deren Konzentration, bezogen auf das Grammatom des Chroms 0,004—0,008 n. ist. Die kleinste Menge Cr, die in dest. W. nachgewiesen werden konnte, betrug 0,000013 g, während 0,000001 g bei den Konzentrationen der maximalen Empfindlichkeit eine leicht nachweisbare Differenz der Farbtiefe hervorrief. Die Differenz der Farbtiefe zweier gefärbter Lsgg. ist also bei weitem leichter nachweisbar, als der Unterschied zwischen einer gefärbten und ungefärbten Fl. — Es ergibt sich daraus, dafs bei kolorimetrischen Methoden die Konzentrationen der gröfsten Empfindlichkeit experimentell ermittelt und die Versuchsbedingungen genau festgesetzt werden müssen. (Amer. Chem. J. **35**. 253—58. März 1906. [Nov. 1905.] BRYN MAWR Coll., Chem. Lab.) ALEXANDER.

G. Giusti, *Beitrag zum Studium über die Bestimmung des Bleies in Legierungen von Zinn und Blei.* Die von GRIMALDI (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 1026; C.

1905. I. 1112) vorgeschlagene Best. des Bleies in Zinnlegierungen durch Ermittlung der D. ist für angenäherte Bestst. zu empfehlen. Zweckmäßig wird man diese Methode nach Vf. hauptsächlich dann anwenden können, wenn es sich um D.D. zwischen 7,6—7,7 handelt, d. h. um einen Bleigehalt von 10—15%. Eine Legierung mit D. >7,70 ist, selbst wenn noch andere Metalle wie Sb, Fe, Cu etc. zugegen, wegen ihres zu hohen Bleigehaltes nach den italienischen Vorschriften zu beanstanden. Bei der Unters. von Konservenbüchsen, Schachteln u. dgl. (17 Proben) fand Vf. bis zu 66% Pb, das eben wegen seiner Billigkeit, seiner leichteren Verarbeitbarkeit etc. weit über die gesetzlichen Vorschriften verwandt wird. In einer Tabelle stellt Vf. die von Grimaldi, Wagner (Technische Chemie, Reinheit des Zinns) und von ihm selbst gefundenen Zahlen zusammen. Außerdem schmolz Vf. ganz reines Sn, D. 7,29, und Pb, D. 11,44 (mit einem Reingehalt von 99,9915% und 0,0003 Cu, 0,0006 Zn, 0,015 Fe, 0,004 Sb und 0,001 Ag), bezw. auch andere Bleiproben des Handels zu Legierungen zusammen, um die Beziehungen zwischen D. und Pb-Gehalt festzulegen. Die gefundenen Zahlen weichen von den früheren anderer Forscher nur wenig ab. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 820—31. [1905].)

Roth-Breslau.

Emil Bürgi, *Über die Methoden der Quecksilberbestimmung im Urin.* Vf. unterzog die bekannten Methoden der Hg-Best. im Urin einer genauen Nachprüfung (cf. Original) u. bediente sich bei seinen eigenen Unterss. der Farupschen Methode. Bei jeder Behandlungsart mit Hg war ein besonderer, gesetzmäßig auftretender Typus der Hg-Ausscheidung durch die Nieren nachweisbar. So wurde bei der intramuskulären Injektion von l. und unl. Salzen während der Kur ca. 25%, bei intravenösen Sublimatinjektionen während der Behandlung ca. 60%, bei Injektionen von salicylsaurem Hg in den drei der Kur nachfolgenden Monaten noch ca. 10% der eingeführten Menge durch die Nieren eliminiert. Dies spricht dafür, daß der Hg-Gehalt des Harnes einen Rückschluß auf die vom Organismus aufgenommene Metallmenge, und damit auf die pharmakologische Wrkg. der betreffenden Anwendungsform gestattet. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 439—59. 4/4. Bern. Inst. f. mediz. Chemie u. Pharmakologie.)

Rona.

D. Ottolenghi, *Über eine neue Farbenreaktion des Cholesterins.* Nach Neuberg und Dora Rauchwerger (Festschrift für Ernst Salkowski 279; C. **1904**. II. 1434) soll nur das typische *Cholesterin* mit δ-Methylfurfurol (Rhamnose) + konz. H_2SO_4 eine himbeerrote Färbung geben, *Phytosterin* aber nicht. Vf. fand aber, daß unter gleichen Versuchsbedingungen, wobei nach den Angaben von Neuberg und Rauchwerger verfahren wurde, sich die Cholesterine oder Phytosterine von *Ei*, aus dem Öle von *Seidenwurmpuppen*, von *Tomaten*, *Nüssen*, *Melonen* und *Maissamen* vollkommen gleich verhalten. Etwaige Unterschiede sind nur durch die mehr oder weniger starke Reaktionsfähigkeit, aber nicht durch eine Verschiedenheit im Verhalten zu erklären, wie Neuberg und Rauchwerger angenommen. Auch Phytosterin aus Olivenöl, sowie auch das vom Vf. isolierte (vgl. S. 541) *Ergosterin* geben diese angeblich typische Cholesterinrk., die also nicht zur Unterscheidung von Cholesterinen und Phytosterinen und ähnlichen Körpern dienen kann. Nach erfolgter Mischung geht bei Zusatz von 2—3 ccm absol. A. die himbeerrote Färbung ziemlich rasch in Magentarot und dann in Tiefviolett über. Diese Farbenänderung beobachtet man auch, allerdings in weit längerem Zeitraum (etwa 24 Stunden), bei den nicht verdünnten Proben, vor allem auch den Cholesterin-(Phytosterin-)Legg. 0,004 : 6 Tln. A. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 44—47. 7/1.* Mailand. Agrikulturchem. Lab. Agrikulturschule.)

Roth-Breslau.

Josef Hanuš und **Karl Chocenský**, *Anwendung des Zeißschen Eintauch-*

refraktometers in der Nahrungsmittelanalyse. Vff. haben das Refraktometer zur Best. des *Kaffeïn*gehalts wss. Lsgg. angewendet. Die Refraktion ist der Konz. der Lsg. direkt proportional, und zwar ist für die Konzentration 0—1 °/₀ und das Vol. 100 ccm $x = \frac{y - 15}{5}$, worin x °/₀-Gehalt Kaffeïn, y die Skalenteile bei 17,5° bedeuten. Bei Trocknungsverss. wurde gefunden, daſs ein Teil des Kaffeïns schon bei 4-stdg. Trocknen bei 85° sich mit den letzten Resten des W. verflüchtigt, während es bis dahin solches sehr hartnäckig zurückhält. Bei der Temperatur von 100° sind bedeutende Verluste durch Sublimation schon in der ersten Stunde zu verzeichnen. Zum Schluſs wird eine Tabelle zur Best. des prozentualen Gehalts (g in 100 ccm) wss. Kaffeïnlsgg. mittels des ZEISSschen Eintauchrefraktometers bei 17,5° gegeben. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11**. 313—20. 15/3. Prag. Lab. für Nahrungsmittelchemie an der k. k. böhm. techn. Hochschule.) WOY.

Johann Lewinski, *Über die Verdeckung des Traubenzuckers und des Glucosamins durch andere in Lösung befindliche Körper.* Vf. prüfte den Einfluſs der Lsgg. von Pepton, Fleischextrakt, mit S. gekochtem Pepton und Kaseïn, Gelatine, Glykogen, Leber-, Nieren- und Milzextrakt in verschiedenen Konzentrationen bei Gegenwart von Traubenzucker auf die FEHLINGsche Reaktion. Gleichlaufend wurden dieselben Versuche mit Glucosaminchlorhydrat angestellt, das in seinem Verhalten durchgehend mit dem Traubenzucker übereinstimmte. Zunächst wurde festgestellt, mit welchen Mengen FEHLINGscher Lösung es möglich ist, in Peptonlösungen verschiedenen Gehaltes die eben noch nachweisbaren Zuckermengen deutlich zu erkennen. 1 ccm FEHLINGscher Lösung zeigte in $^1/_2$ °/₀ig. Peptonlösung den geringsten nachweisbaren Zuckergehalt (0,01 °/₀) an, während die gleiche Menge FEHLINGscher Lösung in einer 2 °/₀ig. Peptonlösung selbst bei 0,5 °/₀ Zucker (der bezügliche Grenzwert beträgt 0,03 °/₀) noch keine Reduktion gab. Bei Gegenwart von $^1/_2$ °/₀ LIEBIGschem Fleischextrakt war Zucker noch nachweisbar bis 0,04 °/₀, bei 1 und 2 °/₀ Fleischextrakt bis 0,07, bezw. 0,1 °/₀. Hier schied sich das Cu_2O in der Form eines dünnen, goldigglänzenden Häutchens ab, das beim heftigen Schütteln zu feinen Nadeln und Flocken (Pseudokristallen) zu Boden sank. Bei 1 °/₀ hydrolysiertem Kaseïn war Zucker bis 0,02 °/₀, bei 2 °/₀ mit HCl erhitztem Pepton bis 0,1 °/₀, bei 1 °/₀ Gelatine bis 0,005 °/₀, bei 1 °/₀ Glykogen bis 0,006 °/₀ nachweisbar. Bei Ggw. von 1 °/₀ Leberextrakt ist Zucker nachweisbar bis zu 0,1 °/₀, bei Nierenextrakt, bezw. Milzextrakt bis 0,05 °/₀. Durch Fällung mittels A. in Peptonlsgg. ist eine Verfeinerung der Reduktionsprobe zu erreichen, nicht aber durch Phosphorwolframsäure, während durch die letztere bei Fleischextraktlsg. und bei mit S. gekochtem Pepton die Empfindlichkeit der Rk. gesteigert wird. Der Einfluſs der Auszüge aus Organen war weder durch A., noch durch Phosphorwolframsäure zu beseitigen; hier führte auch die Ausfällung mit Pb-Lsgg. allein nicht zum Ziele. Erst die Behandlung mit basischem Bleiacetat und NH_3 verfeinerte die Rk.; das Filtrat, das nach 1-stdg. Stehen des Nd. in der Fl. erhalten wird, dampft man auf $^1/_5$ des ursprünglichen Vol. ein. Die Nachweisbarkeit lag dann für 1 °/₀ Leberextrakt bei 0,005 °/₀ und bei 1 °/₀ Nieren- oder Milzextrakt bei 0,02 °/₀. (Berl. klin. Wchschr. **43**. 125—27. 29/1. Berlin. Chem. Abt. Pathol. Inst.) PROSKAUER.

Josef Adorján, *Versuche mit der Sinacidbutyrometrie.* Vf. hat vergleichende Verss. zwischen der SICHLERschen Sinacid- u. der GERBERschen Acidbutyrometrie angestellt. Bei genügender Übung und Umsicht lassen sich mit dem erstgenannten Verf. einwandfreie Resultate erzielen. Trotz mehrfacher Vorzüge wird es das einfachere und raschere Verf. mit H_2SO_4 nicht verdrängen können, besonders dort nicht, wo massenhafte Unterss. durchzuführen sind, u. wo die mit der Milchunters.

Beschäftigten vor der Manipulation mit H_2SO_4 nicht zurückschrecken. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 9. 117—25. März. Ungarisch Altenburg. Kgl. ungar. Versuchsstation f. Milchwirtschaft.) WOY.

C. Reichard, *Über eine Morphinreaktion.* Trocknet man ein Gemisch von Morphin, bezw. Morphinsulfat oder -chlorhydrat mit einigen Tropfen 35°/₀ig. Formaldehydlsg. auf einer glasierten Porzellanplatte ein, versetzt den fast trocknen, aber noch deutlich nach Formaldehyd riechenden Rückstand mit einem Tropfen $SnCl_2$-Lsg. und dunstet die M. vorsichtig bei gelinder Wärme ein, so erhält man eine prachtvoll violette, unbegrenzt haltbare Färbung. Alkal. Morphinlsgg. müssen zuvor mit HCl neutralisiert werden. Konz. H_2SO_4 ruft bereits bei gewöhnlicher Temperatur einen Farbenumschlag von Violett in Blau, HCl eine Entfärbung hervor; Natronlauge bewirkt einen Übergang der Farbe in Rötlichgelb, während NH_3 die violette Färbung kaum merklich beeinflufst. (Pharm. Centr.-H. 47. 247—49. 29/3.) DÜSTERBEHN.

Wilh. Vaubel, *Zur Kenntnis der Terpentinöle des Handels.* Vf. hat sein Verf. S. 199 vereinfacht. Er gibt jetzt zu 1—2 g Terpentinöl in Chlf. 100 ccm W., 5 g KBr und 10 ccm konz. HCl oder die entsprechende Menge H_2SO_4, u. so viel einer titrierten Lsg. von $KBrO_3$ zu, bis bleibende Bromrk. auftritt. An Stelle von Chlf. kann irgend ein anderes, mit W. nicht mischbares und gegen die Bromeinw. möglichst unempfindliches Lösungsmittel benutzt werden. Die Aufnahme erfolgt jetzt sehr rasch und erst gegen Ende der Rk. etwas langsamer. Wenn die Bromrk. ca. $^1/_2$ Stunde bestehen bleibt, kann man die Aufnahme als vollendet ansehen. Vf. berechnet jetzt die Bromaufnahme auf das Tetrabromid, das theoretisch 254 g Brom aufnimmt, verdoppelt also seine früheren Zahlen. Amerikanische u. französische Terpentinöle zeigen eine mittlere Bromaufnahme von 220—230. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 107—8. 30/3. [1/3.] Darmstadt.) WOY.

R. Weber, *Bleihaltige Abziehbilder.* Die Herst. bleihaltiger Abziehbilder ist zu beanstanden, wenn festgestellt wird, dafs die Abziehbilder vom Fabrikanten als Spielware in den Handel gebracht werden, und wenn diese als Spielware in den Handel gebrachten blei- etc. haltigen Abziehbilder die gesundheitsschädlichen Farben als Wasserfarben enthalten. In gewissen Fällen gestattet die Ausstattung einen Rückschlufs darauf, ob die Abziehbilder zu Spielwaren bestimmt sind. Diese Ausstattung besteht in jenem weifsen Überzug, welcher bei sehr vielen Abziehbildern das Bild verdeckt, und welcher fast immer aus in verd. Essigsäure ll. Bleiweifs besteht. Dieser Überzug verleiht durch die hervorgerufene Überraschung der Spielware einen besonderen Reiz, während er der technischen Verwendung des Abziehbildes nur hinderlich sein würde. Der Überzug ist an sich ganz besonders bedenklich, da er von Kindern meist durch Lecken mit der Zunge befeuchtet wird. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 108—9. 31/3. [18/3.] Dresden.) WOY.

Technische Chemie.

Ed. Haag, *Ein neuer Apparat zur Gewinnung des Magnesiums.* Vf. beschreibt an der Hand einer Zeichnung Vorrichtungen, die bei der elektrolytischen Verarbeitung von schnellfl. Carnallit und Haloiddoppelsalzen der Erdalkalimetalle in ununterbrochenem Betrieb dienen sollen und die getrennte Abführung von Metall, Chlorgas und Rückstand des Elektrolyten bezwecken. (Elektrochem. Ztschr. 12. 243—44. März. Berlin.) LEIMBACH.

Heinrich Wehner, *Die Sauerkeit der Gebrauchswässer als Ursache der Rostlust und Mörtelzerstörung und die Mittel zu ihrer Beseitigung.* Die Korrosionen, die durch gewöhnliche Wässer an Metall und Mörtel ausgeübt werden, sind teils auf den Gehalt des W. an freier und halbgebundener CO_2 zurückzuführen, teils auf den im W. gel. Sauerstoff. Vf. empfiehlt zur Vorbeugung aller durch Korrosion zu erwartenden Schäden die Rieselung des W. in evakuierten Kesseln nach einem von ihm erfundenen Verf. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 185—87. 23/3. [27/2.*] Frankfurt a/M.) WOY.

K. Imhoff, *Die biologische Abwasserreinigung in Deutschland.* Die Arbeit enthält die Ergebnisse von Besichtigungen der wichtigsten biologischen Abwasserreinigungsanlagen in Deutschland. Unter den Anlagen für städtisches Abwasser sind beschrieben und in Abbildungen erläutert diejenigen von Beuthen O/Schl., Binz auf Rügen, Bersigwalde b. Berlin, Brieg, Brockau, Culmsee, Haynau i/Schl., Homberg b. Kassel, Lötzen, Merseburg, Mülheim a. d. Ruhr, Naumburg a/S., Weifsensee b. Berlin, Stargard i/Pomm., Tempelhof b. Berlin, Unna, Wilhelmsburg a/E. Kleinere Anlagen mit vorwiegend häuslichen Abwässern sind diejenigen der Centrale der oberschlesischen Gas- und Elektrizitätswerke in Chorzow bei Königshütte, Kurhaus in Flinsberg, Volksheilstätte vom Roten Kreuze am Grabowsee b. Berlin, Landesirrenanstalt Grofsschweidnitz i/Sachs., Hohenhonnef a/Rh., Genesungsheim Hohenwiese i. Riesengebirge, Jüterbog Artillerieschiefsplatz, Militärkurhaus Landeck i/Schl., Idiotenanstalt in Lübben, Invalidenheim Neubabelsberg b. Berlin, Truppenübungsplatz b. Posen, Kaserne der Luftschifferabteil. in Reinickendorf b. Berlin, Genesungsheim Schmiedeberg i. Riesengebirge, Haus Sunem in Schreiberhau im Riesengebirge, Fürstl. Hohenlohesches Krankenhaus in Slawentzitz b. Oppeln, Magdalenenstift in Teltow b. Berlin, Artillerieschiefsplatz Wahn b. Köln, Maschinenfabrik Schwarzkopff in Wildau b. Berlin, Verwaltungsgebäude der Kokswerke und chemischen Fabrik A.-G. in Zabrze O/Schl.

Das III. Kapitel enthält die Reiseergebnisse selbst und erstreckt sich zuerst auf die Kanalisation, wobei auf die Beschaffenheit der Abwässer bezüglich ihrer Reinigungsfähigkeit in biologischen Anlagen allgemein Rücksicht genommen wird, ferner auf die Lage der Anlagen, Allgemeines über deren Bau, die Vorreinigung durch Siebe, Absitzverf., Becken, Brunnen und Türme. Nach einer kurzen Notiz über die Verwendung der chemischen Vorreinigung geht Vf. näher auf das Faulverf. ein, wobei er den Schlufs zieht, dafs die Fälle, wo der Faulbetrieb vorzuziehen ist, bei weitem vorherrschen, und dafs bei kleinen Anlagen nur dieser Betrieb zu empfehlen ist. Es werden dann die Vorgänge im biologischen Körper besprochen, ferner die Körperarten, Vorteile der Füllkörper und Tropfkörper, die Stufenzahl der Körper, Aufbau der letzteren, Materialbeschaffenheit, Korngröfse, Menge und zulässige Belastung des Materials, Zuleitung u. Verteilung des Abwassers. Vf. erörtert weiter die Nachbehandlung von biologisch gereinigten Abwässern, die entweder bezweckt, der Infektionsgefahr vorzubeugen oder das W. weiter zu reinigen, dann den Einflufs der Kälte auf den Reinigungseffekt und geht schliefslich zur Schlammfrage und zur Desinfektion der Abwässer über, worauf die Leistung biologischer Verff. und deren Beziehung zur Vorflut besprochen wird.

Hierbei wird betont, dafs dem biologischen Verff. zwei Aufgaben zufallen: 1. das Rieselverf. da zu ersetzen, wo dieses nicht ausführbar oder zu teuer ist, und 2. zwischen den mechanischen Reinigungsverff. und der Bodenberieselung einen geschlossenen Übergang herzustellen, damit man sich in dem Grad der Reinigung den verschiedenartigsten Anforderungen anpassen kann. Das biologische Verf. scheidet aber von vornherein aus, wenn für die Vorflut ein mechanisches Verf. genügt, oder wenn die Vorflut, zwar eine weitgehende Reinigung des Abwassers

verlangt, aber Rieselfelder oder unterbrochene Bodenfiltration möglich und billiger sind, als das biologische Verfahren.

Weiter behandelt Vf. den Betrieb und die Kosten biologischer Anlagen und stellt die bei kleinen Anlagen und bei Anlagen für gewerbliches Abwasser in Betracht kommenden Gesichtspunkte zusammen. Den Schluſs bildet eine Zusammenfassung der Ergebnisse. (Mitteil. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbes. **1906**. Heft 7. 1—157. Berlin.) PROSKAUER.

Weldert, *Versuche über die Brauchbarkeit verschiedenartigen Materials zum Aufbau von Tropfkörpern.* Die in einer Versuchsanlage kleineren Maſsstabs für *Abwasserreinigung* mit dem Charlottenburger Kanalwasser ausgeführten Verss. ergaben, daſs in Bezug auf den Reinigungseffekt an erster Stelle der sehr harte Schmelzkoks und die aus hartgebrannten Klinkern geschlagenen Ziegelbrocken stehen. An 2. bezw. 3. Stelle folgen die Kesselrostschlacke und Steinkohle, während Granit die niedrigsten Effekte lieferte. Über die Widerstandsfähigkeit der Materialien lieſs sich infolge der verhältnismäſsig kurzen Dauer des Vers. ein endgültiges Urteil noch nicht fällen. Die bei den Verss. verwendete Steinkohle, die allerdings nicht die härteste Handelsmarke vorstellte, hat sich nach dieser Richtung hin weniger gut bewährt, als die übrigen benutzten Materialien. Der Eisengehalt der Materialien spielte hier bei den Tropfkörpern nicht dieselbe Rolle, wie bei Füllkörpermaterial. (Mittlgg. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbes. **1906**. Heft 7. 158—67. Berlin.) PROSKAUER.

R. Perotti, *Über die spontane Bildung von Dicyandiamid in den Calciumcyanamid enthaltenden Düngemitteln.* (Vgl. Vf., Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 787; **38**. 581; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. I. 174; Gaz. chim. ital. **35**. II. 228; C. **1905**. I. 117. 1181; II. 1053. 1507.) Bekanntlich verliert der Kalkstickstoff, besonders wenn er nicht in trockener Luft aufbewahrt wird, NH_3, auſserdem aber geht ein Teil des Calciumcyanamids in *Dicyandiamid* über. So enthielt eine Probe Kalkstickstoff im März 1904 14,6% CN_2Ca — nach der vom Vf. früher (l. c.) angegebenen Methode bestimmt, die sich übrigens gut bewährte —, im Mai 1904 13,3, im Oktober 1904 9,35 und im Oktober 1905 0,8—0,87% CN_2Ca. Durch Extraktion mit A. lieſs sich aus dem Kalkstickstoff Dicyandiamid, $C_2H_4N_4$, aus W. oder A. dünne Tafeln oder Blättchen, F. 205°, isolieren, das noch durch die Verb. $C_2H_4N_4 \cdot AgNO_3$ (vgl. BEILSTEIN und GEUTHER, LIEBIGS Ann. **123**. 241) identifiziert wurde. Durch diese Umwandlung von CN_2Ca erklären sich Analysendifferenzen, wie sie infolge der Unters. frischer, bezw. gelagerter Proben entstehen können, da das Dicyandiamid mit ammoniakal. $AgNO_3$ keinen Nd. gibt. Jedenfalls wird man bei der weiteren Beurteilung des Kalkstickstoffs als Düngemittel auch auf die mögliche Ggw. und B. von Dicyandiamid Rücksicht nehmen müssen, zumal man die Wrkg. der letzteren Verb. noch nicht kennt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 48—53. 7/1.*) ROTH-Breslau.

Julius Pusch, *Elektrolytisches Verfahren zur Wiedergewinnung des Zinns.* Ohne vorher gereinigt zu sein, werden die durchlöcherten Konservenbüchsen in 100 cbm-Gefäſsen mit 2%iger Zinnchloridlsg. nach der Gleichung: $SnCl_4 + Sn = 2SnCl_2$ ausgelaugt. Die Zinnchlorürlsg. wird dann in Elektrolysierzellen mit unl. Anoden nach derselben Gleichung in umgekehrten Sinne durch einen elektrischen Strom von 47 Kilowatt pro 1000 kg Zinn zersetzt und liefert ein sehr reines Zinn, das zum Preis des Bankazinns verkäuflich ist. Die Lauge läſst sich 3—4 Monate lang verwerten, muſs dann aber ihres Eisengehaltes wegen weggeworfen werden. Diesem in Dänemark unter dem Namen Bergsolprozeſs eingeführten Verf. gibt Vf. den

Vorzug vor dem bisher üblichen Alkaliverf., bei dem der doppelte Strom gebraucht und das Salz fast gar nicht angegriffen wird. (Elektrochem. Ztschr. **12**. 244—46. März.) LEIMBACH.

Edmund O. von Lippmann, *Rübenzuckerfabrikation*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 233—35. 17/3.) BLOCH.

W. Daude, *Vorrichtungen zur Gewinnung von Zuckersaft aus Zuckerrüben*. Übersicht mit zahlreichen Abbildungen über die Methoden und Apparate zur Saftgewinnung. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 319—57. April.) BLOCH.

F. Strohmer, *Über Trockenschnitte von der Verarbeitung gefrorener Rüben*. Das Auftreten einer eigentümlich grauen Farbe bei Trockenschnitten, die von gefrorenen *Zuckerrüben* herstammten, veranlaßte eine nähere Unters. der frischen (gepreßten) und getrockneten Schnitzel. Hiernach unterscheiden sich Trockenschnitte aus gefrorenen, direkt oder kurze Zeit nach dem Auftauen verarbeiteten Zuckerrüben nicht wesentlich in ihrem Futterwert von Schnitten aus n. Rüben. Auffallend war, daß gegenüber den nassen Schnitzeln die Trockenschnitte in der sandfreien Trockensubstanz eine erhebliche Erhöhung des Ätherextrakts, des Nichteiweißes und der verdaulichen N-Substanz aufwiesen. Die Ursache für letzteres ist vermutlich, daß sich durch das Gefrieren Stoffe bilden, die hemmend auf die Verdauungsenzyme wirken, beim Trocknen aber zersetzt oder verflüchtigt werden. Die erwähnte graue Farbe rührt wahrscheinlich von der B. saurer Prodd. beim Gefrieren (vgl. Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **33**. 831; C. **1905**. I. 625) her, welche die noch vorhandenen geringen Zuckermengen in dunkelgefärbte Prodd. verwandeln. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 50—53. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. f. Rübenzucker-Ind.) MACH.

Isidor Pollak, *Über diastatische Präparate und deren praktische Anwendung*. Vf. bespricht die im Malz vorkommenden Enzyme, die Diastasen (Cytase und Amylomaltase), Peptase, Oxydasen und die Verwendung der diastasehaltigen Präparate in Form dickflüssiger Extrakte im Bäckereigewerbe u. in der Textilindustrie beim Entappretieren, Schichten und Appretieren. — Das Prinzip der Darst. gut wirksamer diastatischer Präparate, die meist durch Patent geschützt ist, beruht auf der Extraktion der Diastase aus dem gemälzten Getreide auf kaltem Wege und Eindampfen der hieraus zu erhaltenden kalten Infuse bei entsprechend niedriger Temperatur (Vakuum) in der 1. Phase, sowie auf der weiteren Verarbeitung des Extraktionsrückstandes zu Maltose und stark abgebauten Dextrinen in der 2. Phase. Die einzelnen Verff. der Darst. (DRP. 151255, 113602 und 148844) unterscheiden sich voneinander dadurch, daß beim ersteren die Darst. unter Vermeidung der Mitextraktion der in den Keimen und Spelzen vorhandenen Bitterstoffe ermöglicht wird, beim 2. die Konservierung der fertigen Prodd. durch CO_2 und beim 3. ohne obige Vorsichtsmaßregel, durch besondere Operationen während des Maischens, ein gleichwertiges Präparat zustande kommt.

Die so dargestellten Präparate kommen mit 25—26 °/₀ Wassergehalt in den Handel. Die diastatische Kapazität soll für Backzwecke 4000—5000, für medizinische und Textilzwecke 7000—8000, bestimmt nach einem vom Vf. auf dem 5. internat. Kongreß für angew. Chemie zu Berlin besprochenen Verf., betragen. Die Ggw. der überschüssigen Maltoselsg. scheint in diesen Prodd. die Wirksamkeit der vorhandenen Oxydasen zu hemmen; letztere könnten auch durch das längere Verbleiben im Vakuum geschädigt worden sein. (Chem.-Ztg. **30**. 219—20. 14/3. Stadlau. Chem. Lab. d. I. Wien. Export-Malzfabr. HAUSER & SOBOTKA.) PROSKAUER.

C. Schwalbe und **W. Hiemenz**, *Über den Blaustich beim Paranitranilinrot.* Vff. demonstrieren an Hand von Ausfärbungen den Einfluſs, welchen die bei der Herstellung von *Paranitranilinrot* zur Anwendung kommenden Chemikalien auf den Farbenton ausüben. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 106—10. 15/3. [Jan.] Darmstadt. Techn. Hochschule.) PRAGER.

R. Namias, *Über den Einfluſs der Harze auf die Entfärbung alkoholischer Firnisse durch Belichtung.* Alkoh. Harzfirnisse werden bis auf einige gelbe Farben mit Teerfarbstoffen gefärbt. Vf. hat beobachtet, daſs sich bei Belichtung nur Pikrinsäure und Nigrosin halten, während die anderen nach Aufstrich auf Platten durch die Einw. des Lichtes fast völlig entfärbt werden. Hierbei spielen die Harze der Lsg. augenscheinlich eine sehr wichtige Rolle, da die gleichen Farben ohne Harzzusatz sich unverändert halten. Schellack und Myrrhenharz üben den geringsten Einfluſs aus, Elemi und Mastix den stärksten. Sandarak, Kolophonium und Dammar sind mittelstark wirksam. Möglicherweise kommt eine B. von Ozon durch das Harz in Betracht. Auffällig ist aber, daſs die gleichen Harzlsgg. ohne Belichtung die Farben nicht verändern. Es scheint eine direkte Wrkg. der Strahlen vorzuliegen. Die Entfärbung vollzieht sich bei verschiedenen Farben mit verschiedener Geschwindigkeit, doch scheint die Einw. jeden Harzes auf alle Farben in gleicher Weise stattzufinden. Die Schnelligkeit der Entfärbung steht mit den Absorptionsspektren der Farben in gar keiner Beziehung. (Mon. scient. [4] **20**. I. 265—66. April.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 168728 vom 31/3. 1904. [26/3. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 164365 vom 22/3. 1904; vgl. C. **1905**. II. 1563.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Halogenalkylen neben aromatischen Nitrilen oder Imidchloriden oder der daraus durch Einwirkung von Wasser entstehenden Acylverbindungen.* Gemäſs Patent 164365 werden sekundäre Basen mit geschlossener Atomgruppierung in Aminohalogen- oder in Dihalogenverbb. mit offener Atomgruppierung umgewandelt. In der zugehörigen Patentschrift ist schon erwähnt, daſs die Amidchloride aus aromatischen SS. und sekundären Basen beim Erhitzen zunächst in Imidchloride und Chloralkyle zerfallen. Eine weitere Zers. der Imidchloride in Nitrile u. Chloralkyl findet nur dann statt, wenn der am Stickstoff befindliche Rest aliphatischer Natur ist, das Ausgangsmaterial also eine Base der Fettreihe war (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 612; C. **1900**. I. 763). Diese Rkk. sind sehr geeignet, sekundäre Amine in die entsprechenden primären umzuwandeln u. gleichzeitig Alkylchloride zu gewinnen. Dies gilt aber nur von Acidylverbb. mit aromatischen Säureresten. Die der aliphatischen Reihe angehörigen Verbb. verhalten sich dem Phosphorpentachlorid gegenüber ganz anders und geben komplizierte Derivate, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt werden konnte. — *Dimethylbenzamid*, $(CH_3)_2N\cdot COC_6H_5$, beginnt bei 110° mit Phosphorpentachlorid stürmisch zu reagieren. Die M. kommt ins Schäumen, u. es bildet sich Phosphoroxychlorid, welches zu sieden beginnt. Schon bei dieser Temperatur findet ein Zerfall des primär entstandenen Amidchlorids, $C_6H_5CCl_2\cdot N(CH_3)_2$, statt. Um diesen aber vollständig herbeizuführen, erwärmt man noch 2 Stunden auf 115

bis 120°. Dabei entweicht mit grün gesäumter Flamme brennendes *Chlormethyl*, u. das Reaktionsprod. stellt zum Schlusse wesentlich ein Gemenge von Phosphoroxychlorid u. *Methylbenzimidchlorid* ($C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot CH_3$) dar; bei der Dest. im Vakuum geht zuerst Phosphoroxychlorid und dann unter einem Druck von 10 mm bei etwa 80—105° das Imidchlorid über. Dieses liefert mit W. *Monomethylbenzamid*, F. 75°, Kp_{11}. 167°; in verd. SS. und in W. ll., in Alkalien unl. Ein vollständiger Zerfall des *Dimethylbenzamidchlorids* unter B. von *Benzonitril* läfst sich leicht erzielen, wenn man etwa 6 Stunden lang im auf 170—180° erhitzten Ölbade erwärmt; neben Benzonitril kann man aus dem Reaktionsprod. *Kyaphenin*, F. 234°, gewinnen. Aus *Diäthylbenzamid* erhält man in analoger Weise *Äthylbenzamid*, F. 62—63°, neben *Äthylchlorid*. Aus dem Einwirkungsprod. von Phosphorpentachlorid auf *Dibenzoylmethylanilin* entsteht bei der Einw. von W. *Benzanilid*. *Benzoylbenzylanilin*, F. 102°, gibt *Benzylchlorid* und *Benzanilid*. *Brombenzoyldimethylanilin*, Kristalle (aus Ä.), F. 72°, liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Phosphortrichlorid auf 170° *Chlormethyl* und *p-Brombenzonitril*. Das *α-Naphtoesäuredimethylamid*, F. 62°, Kp_{15}. 207—208°, gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid *Chlormethyl* u. *α-Naphtoesäurenitril*, F. 37°, Kp. 296°.

Kl. 12o. Nr. 168729 vom 22/4. 1904. [15/3. 1906].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure*. Gemäfs Patent 165807 (vgl. C. **1906**. I. 422) kann man das Einwirkungsprod. von *Formaldehyd* auf *Hydrosulfite* durch Reduktion in Verbb. von etwa der doppelten Reduktionskraft überführen. Diese Verbb. werden als Salze einer neuen S., der *Formaldehydsulfoxylsäure*, angesprochen. Weitere Unterss. haben nun ergeben, dafs man aus dem genannten Einwirkungsprod. von Formaldehyd auf Hydrosulfit auch durch fraktionierte Kristallisation, fraktionierte Fällung oder Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln ein Prod. von etwa dem doppelten Reduktionsvermögen — bezogen auf gleiche Gewichtsmengen angewendeten Materials — darstellen kann. Die so erhaltenen Körper sind aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit den nach dem Verf. des Patents 165807 dargestellten und demnach vermutlich gleichfalls Salze der Formaldehydsulfoxylsäure. Als Nebenprodd. erhält man bei vorliegendem Verf. die Bisulfitverbb. des Formaldehyds. Da diese letzteren sich gemäfs den Angaben des Patents 165807 in Salze der Formaldehydsulfoxylsäure überführen lassen, findet das Verf. des genannten Patents hierdurch seine Erklärung. Für das vorliegende Verf. können die verschiedenartigsten Lösungsmittel Anwendung finden. Am schwierigsten erfolgt die Trennung der Alkalisalze mittels W., indem die Löslichkeitsdifferenzen hier nur gering sind; wesentlich vorteilhafter wirken organische Lösungsmittel, zumal Alkohole, von denen in erster Linie Methylalkohol in Betracht kommt. Man kann z. B. die trockene Verb. mit A. (event. wasserhaltigem) extrahieren oder aber zweckmäfsig in der Weise verfahren, dafs man die wss. Lsg. des Formaldehydhydrosulfits mit einer geeigneten Menge des Alkohols versetzt, wodurch die Disulfit-Formaldehydverb. ausfällt. Bei Verwendung von Methylalkohol z. B. gelingt es, durch geeignete Wahl des Verhältnisses der Lösungsmittel zueinander die Trennung bereits in einer Operation nahezu quantitativ durchzuführen. In allen Fällen besitzen die Salze der Formaldehydsulfoxylsäure eine gröfsere Löslichkeit, als diejenigen der Bisulfitverbb. Führt man die Alkalisalze des Einwirkungsprod. von Formaldehyd auf Hydrosulfit zunächst in andere Salze über, so sind die Löslichkeitsdifferenzen oftmals noch gröfser. Besonders sind aus diesem Grunde die Salze der alkal. Erden für vorliegendes Verf. geeignet, indem letztere mit der formaldehydschwefligen S. swl., mit der Formaldehydsulfoxylsäure dagegen in W. ll. Salze bildet.

Kl. 12o. Nr. 168941 vom 27/1. 1905. [26/3. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Dihalogenderivaten tertiärer Alkohole von der Formel R·C(OH)(CH₂·Halogen)₂.* Es wurde gefunden, dafs bei der Einw. von *Magnesiumhalogenalkyl-* oder *-arylverbb.* auf symm. Dihalogenacetone Magnesiumverbb. der Formel R·C(·O·Mg·Halogen)(CH₂·Halogen)₂ entstehen, welche bei der Zers. mit W. oder verd. SS. β-substituierte Dihalogenhydrine der Formel RC(OH)(CH₂·Halogen)₂ geben. So erhält man aus symm. *Dichloraceton* und Magnesiumbromäthyl das *β-Äthyldichlorhydrin*, $C_2H_5C(OH)(CH_2Cl)_2$, ein farbloses, aromatisch riechendes Öl, Kp_{15}. 77°; Magnesiumbrombenzol liefert *β-Phenyldichlorhydrin*, $C_6H_5C(OH)(CH_2Cl)_2$, Kp_{22}. 162°. Aus symm. *Dijodaceton* entsteht *β-Äthyldijodhydrin*, Kp_{12}. 103—104°. Die β-substituierten Dihalogenhydrine sind Ausgangsmaterialien zur Darst. physiologisch wertvoller Derivate.

Kl. 57b. Nr. 168397 vom 19/5. 1904. [3/3. 1906].

John H. Smith, Zürich, *Verfahren zur Herstellung von beiderseitig mit aus dem festen Rückstand einer Nitrozelluloselösung bestehenden Schichten überzogenen Gelatinehäutchen für photographische und andere Zwecke.* Man hat bereits dergleichen photographische Häutchen durch Eintauchen einer Gelatinehaut in Nitrozelluloselsg. und Aufbringen einer lichtempfindlichen Schicht nach dem Trocknen der letzteren Lsg. erzeugt, doch verzieht sich dabei die Gelatinehaut, und die Häutchen sind daher nicht allseitig verwendbar; auch hat man zu gleichem Zweck bereits der Reihe nach auf eine feste Unterlage Nitrozelluloselsg., Gelatinelsg. und nochmals Nitrozelluloselsg. aufgegossen, doch war dabei die Verb. der Gelatineschicht mit der untersten Nitrozelluloseschicht bedeutend schwächer als jene zwischen den beiden oberen Schichten, was die Häutchen ebenfalls nicht für photographische Zwecke verwendbar machte. Die Vorteile beider Herstellungsverff. werden nun dadurch vereinigt, dafs man durch Aufgiefsen von Gelatine und nachheriges Aufgiefsen einer Nitrozelluloselsg. auf einer festen Unterlage zwei Teilhäutchen bildet und die schwach angefeuchteten Gelatineschichten der beiden von der Unterlage abgezogenen Teilhäutchen durch Zusammenquetschen in innige Verbindung bringt. Die lichtempfindliche Schicht wird vor dem Abziehen des einen Teilhäutchens von der Unterlage durch Aufgiefsen einer Gelatineemulsion auf die Nitrozelluloseschicht aufgebracht.

Kl. 78e. Nr. 168490 vom 7/4. 1905. [15/3. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 166804 vom 18/3. 1905; vgl. S. 626.)

Claessen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Zündsätzen.* An Stelle des im Hauptpatent angegebenen Tetranitromethylanilins können nun auch *Tetranitroäthylanilin* oder Mischungen beider als Ersatzstoffe für Pikrinsäure u. Trinitrotoluol bei der Herst. von Zündsätzen zwecks Erhöhung ihrer Durchschlagskraft verwendet werden; dabei bietet das Tetranitroäthylanilin noch den Vorzug der billigeren Darstellungsweise, was für die Herst. im Grofsen von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung ist.

Kl. 89c. Nr. 168030 vom 6/8. 1904. [2/3. 1906].

Henriette Breyer geb. Mitterbacher, Kogel, N.-Österr., und **Alfred Ritter Jurnitschek von Wehrstedt**, Schlofs Puchberg bei Wels, Ob.-Österr., *Verfahren zur Reinigung von Zuckerrohsaft mittels eines Gemenges von Kalk und Ziegelmehl.* Man hat bereits, um die Reinigung von Rohzuckersäften durch Scheidung u. Saturation zu vervollkommenen, dem Kalk Ton zugesetzt; es dauert hierbei aber infolge der Feinheit der Tonteilchen das Absetzen zu lange. Dies wird nun vermieden,

wenn an Stelle von Ton *Ziegelmehl* mit dem Kalk zugleich bei der Scheidung dem heifsen Zuckersaft zugesetzt wird.

Kl. 89c. Nr. 168634 vom 1/3. 1905. [13/3. 1906].

Heinrich Müller, Braunschweig, *Verfahren zur Gewinnung von Zuckerrohsaft aus frischen oder getrockneten Rüben- oder Zuckerrohrschnitzeln etc. unter Anwendung der Luftverdünnung.* Die Diffusionsarbeit erfordert viel Zeit und liefert einen sehr verd. Saft; um schneller einen konzentrierteren Saft zu gewinnen, wird die Auslaugung in einem Robertschen Verdampfer bewirkt, der unten einen stehenden, von Dampf umspülten Ringrohrkörper besitzt, dessen für die Erwärmung der Auslaugeflüssigkeit bestimmten Rohre durch ein Sieb abgedeckt sind, während die Auslaugung vorgenommen wird. Das Sieb verhindert, dafs die Schnitzel in die Zirkulationsröhre gelangen. Nach Beendigung der Auslaugung wird der gesamte Inhalt des Gefäfses den gebräuchlichen Prefsvorrichtungen — Schnitzelpressen — oder dergl. — zugeführt.

Bibliographie.

Fischer, E., Taschenbuch für Mineraliensammler. 4., verbesserte und vermehrte Auflage. Leipzig 1905. kl. 8. XII und 324 SS. mit 2 farbigen Tafeln und Figuren. Leinenband. Mark 3.

Fischer, O. W., Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie (Wärmeerzeugung, Brennstoffe, Wasserreinigung). Wien 1905. 8. 179 SS. mit 17 Figuren. Gebunden. Mark 2,40.

Fritsch, J., Fabrication et raffinage des Huiles végétales. Paris 1905. 8. 600 pg. av. 83 figures. Mark 10.

Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie. 7., gänzlich umgearbeitete Auflage, unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen herausgegeben von **C. Friedheim**. (3 Bände in ca. 70 Lieferungen.) Heidelberg 1905. gr. 8. mit Figuren. — Liefg. 2 und 3: pg. 1—128 (v. Band II). Jede Liefg. Mark 1,80.
Band I wird enthalten: Nichtmetallische einfache Stoffe; Band II und III (4 Abteilungen): Metalle.

Holland, J. W., Text-Book of Medical Chemistry and Toxicology. Philadelphia 1905. 8. 592 pg. bd. Mark 15.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **G. Bodländer** und **W. Kerp**. Für 1904. Heft I. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. 1—240. Mark 10.

Journal of Biological Chemistry, edited by **J. J. Abel** and **C. A. Herter**. Volume I (6 Nrn.). Baltimore 1905—1906. roy. 8.

Jüptner, H. v., Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. Band I: Chemische Technologie der Wärme und Brennmaterialien. Teil 1: Wärmemessung, Verbrennung u. Brennmaterialien. Wien 1905. gr. 8. V u. 340 SS. mit 118 Abbildungen. Mark 7.

Kausch, O., Die Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung der flüssigen Luft. 2. Auflage. Weimar 1905. 8. mit 109 Figuren. Mark 3,75.

Schlufs der Redaktion: den 9. April 1906.

Qualitäts-Hartguss, Säurebeständig. Guss

—— 85jährige Erfahrung. ——

Mahlmaschinen
aller Art
für Erze, Kiese, Düngestoffe,
Zelluloid, Getreide etc.

Fabrik-Marke.

Apparate:
Autoklaven, Retorten und Schalen.
Eindampfpfannen, Nutschen etc.

Hydraulische Pressen. Pumpen und Akkumulatoren.

Hartgusswerk u. Maschinenfabrik A.-G. Dresden-Löbtau.

R. Friedländer & Sohn in **Berlin,** NW. 6.

Als Sonderausgabe aus den »Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft« erschien:

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild,
im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft
verfasst. von
Jacob Volhard und **Emil Fischer.**

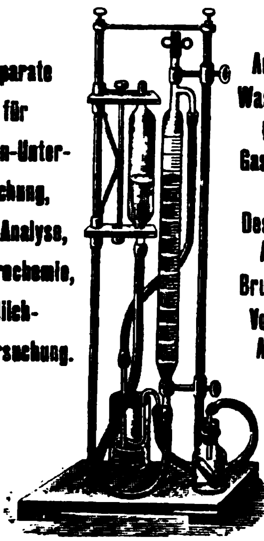
284 Seiten in 8° mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.

Preis 9 Mark.

Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! vorm. J. F. Luhme & Co., Export!
BERLIN NW., Karlstr. 20a.
Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.

Apparate für Boden-Untersuchung, Gas-Analyse, Elektrochemie, Milch-Untersuchung.



Autoklaven. Wasserstrahlgebläse. Gasolin-Apparate. Destillations-Apparate. Brutschränke. Vorlesungs-Apparate.

Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.
Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G.-M.

Platin-Ankauf.

Platinabfälle, Crapons u. s. w.
Gr. M. 2,70, sofortige Kasse.
H. Mittrup,
[94] Düsseldorf, Kaiser Wilhelmstr. 27.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,
[68] **BERLIN SW. 19,** Leipzigerstr. 56.
Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und Warenzeichen im In- u. Auslande.
Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer Eigenschaften und ihrer Bedeutung.

77 Seiten. gr. 8. 1896.

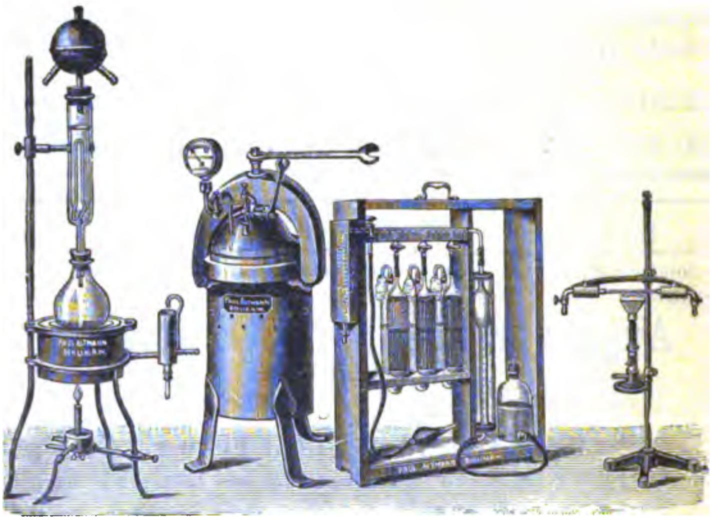
Preis 2 Mark.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei



[83]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. gross-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfig. 1898. 10 ℳ.

Berliner Porzellan-Manufaktur

Conrad, Schomburg & Co.

G. m. b. H. Fabrikmarke Teltow.

NEU! B.P.M. NEU!

Feuerfest. Säurefest.

Berliner techn. Hartporzellan

für chemisch-technische und pharmazeutische Zwecke.

Abdampfschalen, Kasserollen, Kochbecher, Mensuren, Mörser, Röhren, Schmelztiegel, Salbenkruken, Spatel, Standkruken mit und ohne Schrift, Trichter etc.

Spezialität:

Pyrometerporzellan Dr. Conrad. Pyrometerrohre, Tiegel etc.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 18.
S. 1473—1516.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 1.
2. Mai.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Organische Chemie.

Physiologische Chemie.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Medizinische Chemie.

Mineralogische und geologische Chemie.

Analytische Chemie.

Patente.

Namenregister.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 18. 2. Mai.

Apparate.

Ströhlein & Co., *Glashahn aus Konus und aufgeschliffener Kappe.* Mit dem Hahn (Fig. 48) erzielt man einen beliebig starken Ausflufsstrom, die Vorrichtung läfst sich leicht reinigen, ist billiger als die Hähne alter Konstruktion und läfst sich als Büretten- oder Abflufshahn beliebig verwenden. (Chem.-Ztg. **30**. 272. 28/3. Düsseldorf.) BLOCH.

Schuster-Steinebach, *Kombinierte Saug- und Waschflasche mit Dreiwegehahn und einem bis auf den Boden ragenden Rohre.* Das bis auf den Boden ragende und mit einem einfachen Absperrhahne versehene Rohr (Fig. 49) wird mit einer

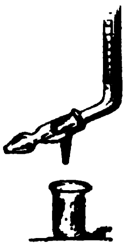


Fig. 48.

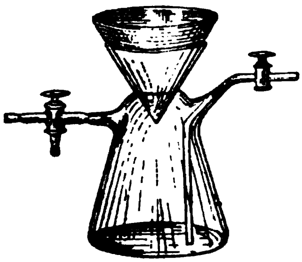


Fig. 49.

gewöhnlichen Saugflasche verbunden, die durch einen Gummipfropfen luftdicht abgeschlossen ist und mit evakuiert wird. Hat das Filtrat eine bestimmte Höhe erreicht, so wird der Dreiwegehahn am Saugzapfen so gestellt, dafs die äufsere Luft in die Saugflasche eintreten kann und das Filtrat in das Nebengefäfs drückt. Durch einfache Drehung des Dreiwegehahns wird die Filtration fortgesetzt. — Von Vorteil sind die beiden Hähne auch zum bequemen Regulieren der Saugwrkg. (besonders beim Digerieren des Filterrückstandes), Vermeiden eines Übersteigens des W. aus der Saugpumpe. — Zur Benutzung als Waschflasche wird der eingeschliffene Trichter herausgenommen und mittels Gummipfropfens durch ein Steigrohr ersetzt, wobei die beiden Hähne wieder zur Regulation des Gasstromes von Vorteil sind. — DRGM. — Zu beziehen von A. EBERHARD vorm. R. NIPPE, Berlin. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 293. 1/3.) BLOCH.

W. Iwanow, *Ein neues Tropfglas.* Um bei dem S. 425 beschriebenen Tropfglas ein Eindringen von Luft durch das Kapillarrohr nach dem Ausfliefsen der Fl. zu verhindern, wird in die Gummikappe ein Glashohlkörper so eingefügt, dafs er in einer Durchbohrung der Kappe hängt. Der Glaskörper hat oben eine Öffnung und seitlich zwei kleine Löcher und wird mit Watte ziemlich fest gefüllt. Wird

nach dem Ausfliefsen der Fl. der Finger von der Öffnung gehoben, so strömt die Luft zur Ausgleichung des Druckes nunmehr durch die seitlichen Öffnungen des Glaskörpers in das Gefäfs, wobei sie durch die Watte filtriert wird. (Chem.-Ztg. **30**. 272. 28/3.) BLOCH.

Randolph Bolling, *Lötlampe für Gasolin oder Gas*. Vf. beschreibt einen im Prinzip nicht neuen, aber für Eisen- und Stahlchemiker bequemen und billigen *Brenner* für hohe und heifse Temperaturen, der so angebracht ist, dafs er fest auf einer hölzernen Unterlage steht, die nach jeder beliebigen Stelle am Laboratoriumstisch transportiert werden kann. Die zugeführte Luft ist Prefsluft (von 80 Pfund Druck), die der Hauptleitung entnommen wird. Das Gas wird dadurch dargestellt, dafs Luft durch Gasolin gedrückt wird, welches in Stahlflaschen enthalten ist. — Es gelingt mit diesem Brenner, Quarz in einer Minute zur Weifsglut zu bringen und Erzschmelzen und insbesondere Kohlenverbrennungen im Platintiegel raschest durchzuführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 399—401. März. Lab. of Nova Scotia and Coal Co. Sydney Mines. Cape Breton. Canada.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. Zenghelis, *Das periodische System und die methodische Einteilung der Elemente*. Trotzdem der höchste Wert des periodischen Systems in seiner Methodik liegt, folgen ihm die meisten Lehrbücher, wegen der Zerstreuung ähnlicher Elemente in verschiedene Gruppen oder Vereinigung unähnlicher unter eine und dieselbe Gruppe, nicht präzise. Der Vf. hat bei Herausgabe seines Lehrbuches (*Εγχειρίδιον ἀνοργάνου Χημείας*, 1905) alle bis jetzt vorgeschlagenen Abänderungen der MENDELEJEWschen Tabelle studiert und versucht, die Elemente nach einer methodischen Einteilung zu ordnen, ohne eine wesentliche Umgestaltung des Systems vorzunehmen. Die zu Abweichungen Anlafs gebenden Tatsachen der bisherigen Anordnung sind: 1. Man mufs im Widerspruch mit der natürlichen Entwicklung der ersten sieben Gruppen noch eine achte annehmen, welche ganz besonders aus Triaden besteht. Das zwingt dazu, Mn aus dem Fe, Co, Ni herauszunehmen, Au von den Platinmetallen zu trennen und unter Cu und Ag unterzubringen, während Hg, das dem Cu so ähnlich ist, notwendigerweise unter Mg, Zn und Cd kommt. 2. Es ist mifslich, die Metalle der seltenen Erden blofs dem System zu Liebe in verschiedene Gruppen zu ordnen (La unter B, Ce unter C, Pr u. Nd vielleicht unter N und O, Sa unter F etc.), während man Tb und Er meistens gar nicht in der Tabelle anzuführen sucht wegen der Unmöglichkeit, bestimmte, untereinander verschiedene Plätze für sie zu finden. Andere Unregelmäfsigkeiten sind die Einfügung des Co vor dem Ni, des Te vor dem J, des A vor dem K. Vf. diskutiert dann ausführlich die zur Überwindung dieser Regelwidrigkeiten vorgeschlagenen Umformungen von STAIGMÜLLER (Z. f. phys. Ch. **39**. 245; C. **1902**. I. 165), ABEGG (Z. f. anorg. Ch. **39**. 366; Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1386; C. **1904**. II. 2; **1905**. I. 1454), WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 914; C. **1905**. I. 1065) und BILTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 562; C. **1902**. I. 618) und verficht die Anschauung, dafs man die zusammengehörigen Elemente ebenso wie zu Triaden zu Tetraden u. Pentaden zusammenscharen könne, dafs man solche an ein- und denselben Platz setzen müsse, als ob sie nur ein Element wären (verschiedene Anhäufung der Materie unter sonst gleichen äufseren Verhältnissen bewirkt die Entstehung von sehr ähnlichen Materienarten bei diesen *allomorphen Elementen*) und stellt schliefslich die Elemente in folgender Weise zusammen:

	0	I	II	III	IV	V	VI	VII
1.		H 1,01						
2.	He 4	Li 7	Be 9,1	B 11	C 12	N 14,04	O 16	F 19
3.	Ne 20	Na 23,05	Mg 24,36	Al 27,1	Si 28,4	P 31	S 32	Cl 35,45
4.	A 39,9	K 39,15	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,1	Mn 55 Fe 55,9 Co 59 Ni 58,7
5.	—	Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72,5	As 75	Se 79,2	Br 79,93
6.	Kr 81,8	Rb 85,4	Sr 87,6	Y 89	Zr 90,6	Nb 94	Mo 96	Ru 101,7 Rh 103 Pd 106,5
7.	—	Ag 107,93	Cd 112,4	In 115	Sn 119	Sb 120,2	Te 127,6	J 126,97
8.	X 128	Cs 132,9	Ba 137,4	La 138,9 Ce 140,2 Pr 140,5 Nd 143,6	—	—	—	—
9.	—	—	—	Sa 150 Gd 156 Tb 160 Er 166 Tu 171 Yb 173	—	Ta 183	W 184	—
10.	—	Hg 200	—	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 204,8	—	Os 191 Ir 193 Pt 194,8 Au 197,2
11.	—	—	Ra 225	—	Th 232,5	—	U 238,5	—

Diese Tabelle umfaſst acht senkrechte Kolumnen, welche je eine Haupt- und Nebengruppe enthalten, wobei die ersten, die Grundelemente, in der Mitte zwischen beiden am Kopf stehen. Durch diese Anordnung können alle Metalle ungezwungen in 16 Gruppen geteilt werden. Diese sind den meisten Einteilungen der Lehrbücher, welche sich auf die allgemeinen u. die analytischen Charaktere der Metalle stützen, entsprechend. Diese 16 Gruppen wären folgende:

I. Gruppe der Alkalimetalle Li, Na, K, Ru, Cs.
II. Gruppe der Alkalierdmetalle Ca, Sr, Ba, Ra.
III. Magnesiumgruppe Be, Mg.
IV. Gruppe der Erdmetalle Al, Sc, Y.
V. Kupfergruppe Cu, Ag, Hg.
VI. Zinkgruppe Cd, Zn.
VII. Galliumgruppe Ga, In, Tl.
VIII. 1. Gruppe der seltenen Erden La, Ce, Pr, Nd.
IX. 2. Gruppe der seltenen Erden Sa, Gd, Tb, Er, Tu, Yb.
X. Titangruppe Ti, Zr.
XI. Zinngruppe Ge, Sn, Pb, Th.
XII. Vanadingruppe V, Nb, Ta, Bi.
XIII. Chromgruppe Cr, Mo, W, U.
XIV. Eisengruppe Mn, Fe, Co, Ni.
XV. Palladiumgruppe Ru, Rh, Pd.
XVI. Platingruppe Os, Ir, Pt, Au.

Die Einteilung der Nichtmetalle bleibt dieselbe wie bisher. (Chem.-Ztg. **30**. 294—95. 4/4.; 316—17. 7/4. Athen.) BLOCH.

G. Tammann, *Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen einzugehen.* Durch die thermische Analyse kann die Anzahl und die Zus. der kristallisierten Phasen ermittelt werden, die der Molekelarten in den Fll. läſst sich bisher auf keine Weise feststellen. Die Frage der Verbindungsfähigkeit der Ele-

mente untereinander kann daher nur auf Grund der Feststellungen an kristallisierten Verbb. beantwortet werden. Es können übrigens noch andere Kristallarten auftreten, wenn die Stoffe zuvor auf höhere Temperatur erhitzt worden sind. Aus den Beobachtungen vieler Forscher können folgende Regeln abgeleitet werden.

1. Die aufeinanderfolgenden Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne bilden untereinander keine Verbb., z. B. Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Ge, Sn, Pb; As, Sb, Bi. Ni und Fe bilden miteinander die Verb. Ni_2Fe, jedoch weder Co mit Ni, noch mit Fe. Es ist daher wahrscheinlich, daſs diese Elemente mit den Pt-Metallen, mit denen sie eine natürliche Gruppe bilden, keine Verb. eingehen werden. Fraglich ist, ob nicht nur die aufeinanderfolgenden, sondern alle Elemente einer natürlichen Gruppe keine Verbb. miteinander bilden. Ausnahmsweise besteht übrigens die Verb. JBr; man wird aber an der Gültigkeit der Regel für die centralen Elemente festhalten können.

2. Man findet ferner, daſs entweder alle Glieder einer natürlichen Gruppe mit einem beliebigen Elemente Verbb. bilden, oder daſs sich keins mit jenem Element verbindet. Die Regel findet z. B. in dem Verhalten des Tl und Bi zu Cu, Ag, Au Bestätigung. Das gleiche findet sich in der Verbindungsfähigkeit dieser Elemente gegen Zn, Cd, Al, Sn, Sb bestätigt, jedoch nicht in Bezug auf die Analogie der Verbindungsformeln. Es finden sich jedoch auch Ausnahmen. Die Regel trifft in 43 Fällen nur achtmal nicht zu, dabei sind alle Metalloide ausgeschlossen, sonst wäre die Statistik noch günstiger.

3. Mit den beiden Regeln korrespondiert eine von Kayser, Runge und Rydberg gefundene über die Spektren der Glieder einer natürlichen Gruppe. Die Linien der Spektrallinien rücken mit wachsendem Atomgewicht in einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne nach dem roten Ende des Spektrums hin, u. die Differenz ν der Schwingungszahlen einer Doppellinie sind dem Quadrat des Atomgewichts proportional. Die Analogie im Bau der Spektren ist auf den analogen Bau der Atome solcher Elemente zurückzuführen; von diesem Gesichtspunkt sind auch die Regeln über die Verbindungsfähigkeit verständlich. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 113—21. 31/3. [3/3.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) Meusser.

R. Kremann, *Über die Dissociation geschmolzener Körper.* Als Kriterium eines Dissociationszustandes kann der Umstand gelten, daſs der Zusatz einer Komponente zur reinen geschm. Verb. eine geringere Gefrierpunktsdepression bewirkt, als nach der Zahl der zugesetzten Mole zu erwarten ist. Die zur Berechnung des Dissociationsgrades führende Überlegung ist vom Vf. früher am Beispiele von organischen Additionsverbb. erörtert worden (Monatshefte f. Chemie **25**. 1215; C. **1905**. I. 162), doch bedarf diese einer Korrektion, auf die Vf. von Roozeboom aufmerksam gemacht wurde. Doch auch die durch Neuberechnung gefundenen Zahlenwerte für die Dissociationsgrade sind nur als Näherungswerte zu bezeichnen, da sie nur unter Voraussetzung der Gasgesetze in den Schmelzen gefunden worden sind. (Z. f. Elektroch. **12**. 259—63. 6/4. [14/3.] Graz.) Sackur.

A. Thiel, *Elektrokapillarität als Erklärung der Bewegungen sich auflösender Kristalle auf Quecksilber.* Nach Beobachtungen von Schaum (Physikalische Ztschr. **1**. 5) zeigen zahlreiche Stoffe, wenn sie auf eine unter verd. H_2SO_4 befindliche Hg-Oberfläche gebracht werden, merkwürdige Bewegungserscheinungen. Diese lassen sich durch die Elektrokapillarität, d. h. durch die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Hg von seiner anodischen oder kathodischen Beladung, erklären. Die Ggw. eines Oxydationsmittels wirkt wie eine anodische, die eines Reduktionsmittels wie eine kathodische Beladung. Im Hg wird eine Strömung eintreten, derart, daſs an Orten niederer Oberflächenspannung Oberfläche verschwindet, um an

Orten höherer Oberflächenspannung wieder aufzutreten. Alle von SCHAUM zur Erzeugung von Bewegungen verwendeten Stoffe sind entweder Oxydations- oder Reduktionsmittel. (Z. f. Elektroch. **12**. 257—59. 6/4. [8/3.] Münster i. W. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Jules Amar, *Osmose von Gasen durch eine kolloidale Membran.* Die bisherigen Arbeiten über die Osmose von Gasen erstreckten sich hauptsächlich auf kristallinische Wände von Graphit, Gips etc., und GRAHAM hatte die Vermutung ausgesprochen, daſs kolloidale Membranen für Gase undurchlässig seien. Zur Unters. dieser Frage wurde CO_2 von Luft durch eine Schweinsblase gut abgeschlossen und die hindurchdiffundierende Menge CO_2 durch ein Absorptionsmittel fixiert und gewogen. Wurde die Membran feucht eingeführt, so nahm die hindurchdiffundierte Menge CO_2 von Tag zu Tag regelmäſsig ab, in dem Maſse, wie die Membran eintrocknete. Führt man in den durch die Membran abgeschlossenen Raum konz. H_2SO_4 ein, so verschwindet die Durchlässigkeit nach 15 Tagen vollständig. Eine völlig trockene kolloidale Membran ist also für Gase undurchlässig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 779—81. [26/3.*].) SACKUR.

F. T. Trouton, *Der Dampfdruck im Gleichgewicht mit Stoffen, die verschiedene Beträge von Feuchtigkeit festhalten.* Es wird die Frage aufgeworfen, wie viel W. ein absorbierender Stoff, wie Wolle oder Baumwolle, in einer Atmosphäre von gegebener Feuchtigkeit festzuhalten im Stande ist. Die Verss. ergaben, daſs 1. die absorbierte Menge bei verschiedenen Temperaturen nur von dem Verhältnis des herrschenden Dampfdruckes zum Sättigungsdruck abhängt, und daſs 2. durch Verminderung des Dampfdruckes bei konstanter Temperatur die absorbierte Menge nach einer parabolischen Gleichung abnimmt. Diejenigen Kurven des Temperatur-Druckdiagramms, längs deren das Verhältnis von Dampfdruck zu Sättigungsdruck konstant ist, werden zweckmäſsig als „*isohygrometrische*" Kurven, diejenigen, die als Abzisse die Temperatur, als Ordinate den Dampfdruck bei einem gegebenen konstanten Gehalt des Stoffes an Feuchtigkeit enthalten, als „*Isoneren*" bezeichnet (von νῆρος = Feuchtigkeit). Die Isoneren können auch bis über die kritische Temperatur hinaus sich erstrecken, da ja z. B. auch Gase oberhalb derselben von festen Körpern okkludiert werden. Sie werden an der kritischen Temperatur umknicken und dann langsamer als zuvor ansteigen. Die Verlängerung einer solchen Isonere zu tiefen Temperaturen gestattet z. B., die Wrkg. der Holzkohle zur Darst. hoher Vakua voraus zu berechnen. Kapillarkräfte allein genügen nicht, die Absorption zu erklären. Es müssen noch spezifische Anziehungskräfte zwischen dem festen Stoff u. dem Dampf bestehen, die stärker sind als die Kräfte zwischen den Flüssigkeitsteilchen, da ja nur die letzteren oberhalb der kritischen Temperatur überwunden werden. Für die Mischung eines Stoffes ohne Dampfdruck, wie z. B. H_2SO_4, mit W. gilt für eine konstante Temperatur nach RÉGNAULTs Messungen angenähert dasselbe Dampfdruckgesetz, wie für die Dampfdrucke der Systeme Flannel mit verschiedenen Mengen W.

Die quantitativen Verss. wurden gemeinsam mit **B. Pool** ausgeführt, und zwar mit Flanell. Dieser wurde mit einer bestimmten Menge W. befeuchtet und in einem evakuierbaren Kolben sein Dampfdruck manometrisch gemessen. Die Temperatur wurde bis nahe an 100° variiert. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 292—314. 29/3. [25/1.*].) SACKUR.

Samuel Edward Sheppard, *Theorie der alkalischen Entwicklung, mit Bemerkungen über die Affinitäten einiger Reduktionsmittel.* (cf. S. 1077.) Alle untersuchten Entwickler waren schwache SS.; in überschüssigem Alkali ist daher die

wirksame Ionenkonzentration proportional der Gesamtkonzentration des Entwicklers. Die Methoden zum quantitativen Studium des Entwicklungvorganges sind schon früher mitgeteilt worden (Proc. Royal Soc. London **74.** 447; C. **1905.** II. 6) die folgende Tabelle enthält die Resultate. Es bedeutet *R* das Reduktionsvermögen, d. h. die von einer Molekel Entwickler reduzierten Ag-Molekeln, *K* die Geschwindigkeit in $^1/_{10}$-n. Lsg. bei 20°, *E* die Wirksamkeit, d. h. die Geschwindigkeit verglichen mit Ferrooxalat pro reduzierte Ag-Molekel, *T. C.* den Temperaturkoeffizienten $\frac{K + 10^{\circ}}{K}$, und *F* die Energie, d. h. die Konzentration von Bromid, welche dieselbe Verzögerung hervorrufen, wie $^1/_{10}$-n. Bromid in Ferrooxalat:

Entwickler	*R*	*K*	*E*	*T. C.*	*F*
Ferrooxalat	1	0,061	1,00	1,70	1,00
Hydroxylamin	1	0,305	5,0	2,10	1,13
Hydrochinon	2	0,146	1,2	2,80	0,52
p-Aminophenol.	(2)	0,550	4,5	1,5	3,4
Methyl-p-aminophenol . . .	(2)	0,500	4,4	1,25	

(J. Chem. Soc. London **89.** 530—50. März. Univ. College. London.) SACKUR.

Meyer Wildermann, *Galvanische Ketten, hervorgerufen durch die Wirkung des Lichts. — Die chemische Statik und Dynamik reversibler und irreversibler Systeme unter dem Einflusse des Lichts.* (*2. Mitteilung.*) Auch unter dem Einflusse des Lichts gilt in homogenen Systemen für die Reaktionsgeschwindigkeit und das Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz. Für die Veränderung der EMK. einer Elektrode durch Licht gilt das früher Gesagte (Proc. Royal Soc. London **74.** 369; C. **1905.** II. 288 u. S. 1394). Es wird eine ausführliche theoretische u. experimentelle Begründung gegeben. Für heterogene Systeme, die nur durch die Wrkg. des Lichtes reagieren, gelten dieselben Gesetzmäßsigkeiten, die der Vf. für die Rkk. heterogener Systeme im Dunkeln aufgestellt hat (Z. f. physik. Ch. **30.** 348; C. **99.** II. 1013), jedoch erst nach Ablauf einer Induktionsperiode. Die Beweisführung selbst wird in dem vorliegenden Auszuge nicht mitgeteilt. (Proc. Royal Soc. London **77.** Serie A. 274—77. 29/3. [25/1.*].) SACKUR.

P. Villard, *Über den Mechanismus des positiven Lichtes.* Die positiven Lichterscheinungen in GEISSLERschen Röhren verändern sich nicht, auch wenn der Gasdruck in weiten Grenzen variiert wird. Es werden Verss. betreffend seiner magnetischen Ablenkbarkeit in einem Bereich von 1—5 cm Hg-Druck ausgeführt. Die Diskussion der eintretenden Ablenkungen führt auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie zu dem Resultat, daſs die positive Lichtsäule aus einer Kette von ruhenden Gasteilchen besteht, die vom Strom durchflossen werden. Das Leuchten wird wahrscheinlich durch den Stromdurchgang hervorgerufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 706—9. [19/3.*].) SACKUR.

Ch. Fabry u. **H. Buisson,** *Über die Anwendung der Cooper-Hewittschen Lampe als monochromatische Lichtquelle.* Das Spektrum des Quecksilberbogens enthält nur einige wenige Strahlen, die leicht durch geeignete Absorptionsmittel zu isolieren sind. Da die COOPER-HEWITTsche Quecksilberlampe billig und bequem arbeitet, so ist sie als monochromatische Lichtquelle sehr zu empfehlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 784—85. [26/3.*].) SACKUR.

Henry Alexander Miers u. **Florence Isaac,** *Die Brechungsexponenten kri-*

stallisierender Lösungen, mit besonderer Berücksichtigung des Überganges vom metastabilen in den labilen Zustand. (J. Chem. Soc. London **89**. 413—54. März. Mineralog. Abteil. Univ.-Museum. Oxford. — C. **1906**. I. 1075.) SACKUR.

Philip Blackman, *Quantitative Beziehungen zwischen der spezifischen Wärme eines Gases und seiner molekularen Konstitution.* Bekanntlich ist in der üblichen Bezeichnungsweise $c_p - c_v = R$ u. $\gamma = 1 + \frac{R}{c_v}$. Da c_v mit steigender Temperatur zunimmt, mufs γ abnehmen. Tritt eine Dissociation des Gases ein, so mufs γ zunehmen, bis es bei vollständiger Dissociation ein Maximum durchläuft und dann infolge des Wachsens von c_v wieder abnimmt. Ist γ_{Min} der Minimums- u. γ_{Max} der Maximumswert von γ, so läfst sich der Prozentgehalt der Dissociation des Gases x bei beliebiger Temperatur berechnen aus der Gleichung: $x = \frac{\gamma_x - \gamma_{Min}}{\gamma_{Max} - \gamma_{Min}}$. (Chem. News **93**. 145. 30/3. East London Techn. College.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

W. Maitland, *Über das Jodpotential oder das Ferri-Ferropotential.* Die Konstante des Jodpotentials wird gewöhnlich in zwei verschiedenen Zahlenwerten angegeben, je nachdem sie für an J_2 gesättigte (A_1) u. für J_2 $^1/_1$-n. Lsgg. (A_2), die an Jodionen ebenfalls n. sind, definiert wird. Da die Jodsättigung bei 25° 0,0013 Mol./Liter beträgt, so ist der Unterschied beider Werte = 0,0849 Volt. Zur nochmaligen genauen Best. dieser Gröfse wurden die Potentiale von Pt-Elektroden bei verschiedenem Gehalt an J_2 und KJ gegen die Normalkalomelelektrode bei 25° ausgeführt u. für die Konstante die Werte A_1 = 0,2569 und A_2 = 0,3418 Volt bestimmt. Die Konzentration des J_2 wurde aus Verteilungsverss. mit CCl_4 berechnet. Die Zahlen stehen in guter Übereinstimmung mit den von SAMMET (S. 432) gefundenen, nämlich A_2 = 0,341. Es ist möglich, diesen Wert durch das Ferri-Ferropotential zu kontrollieren. In Ergänzung der Messungen von PETERS (Z. f. physik. Ch. **26**. 193; C. **98**. II. 321) wurde dieses in Mischungen von Ferro- u. Ferrinitrat, die am weitgehendsten dissociiert sind, zu $0{,}460 + 0{,}0591 \log \frac{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}{Fe^{\cdot\cdot}}$ gegen die Normalelektrode bei 25° bestimmt. In Gleichgewichtslsgg., die durch Reduktion von Ferrisalz durch KJ oder Oxydation von Ferrosalz durch Jod erhalten werden, mufs das Potential einer Pt-Elektrode sowohl durch den Quotienten $\frac{Fe^{\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ wie durch $\frac{J_2}{(J')^2}$ gegeben sein. Da diese beiden analytisch bestimmbar sind, so ergibt der Vergleich des berechneten mit dem beobachteten Potential eine Kontrolle der Normalpotentiale, nach den Gleichungen: $\log \frac{(Fe^{\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})} = \frac{0{,}460 - \varepsilon}{0{,}0591}$ und $\log \frac{(J_2)}{(J')^2} = \frac{\varepsilon - 0{,}3415}{0{,}02955}$.

Der Vers. ergab gute Übereinstimmung. Bis zur Einstellung des Gleichgewichtes fällt bei der Reduktion des Ferrisalzes das Eisenpotential, während das Jodpotential steigt. Tatsächlich wurde ein Ansteigen des Potentials beobachtet: mithin spricht die Elektrode in der gemeinsamen Lsg. vornehmlich auf das Jodpotential an. (Z. f. Elektroch. **12**. 263—68. 6/4. [23/3.*] Anorg. u. phys.-chem. Abt. des Chem. Univ.-Lab. Breslau.) SACKUR.

Norman Smith, *Langsame Oxydation bei Gegenwart von Feuchtigkeit.* (J. Chem. Soc. London **89**. 473—82. März. Manchester. Univ. — C. **1906**. I. 813.) SACKUR.

A. Siemens, *Zur Kenntnis des Phosphors und der Schwefelphosphorverbindungen.* Wegen des Verbotes eines Gehaltes von freiem gelben P in Zündhölzern u. anderen Zündwaren sind die für solche Zwecke anwendbaren Phosphorpräparate des Handels (Schwefelphosphorverbb., roter P und SCHENCKscher hellroter P) auf einen Gehalt an freiem gelben P zu prüfen. Bei Darst. von S-P-Verbb. aus rotem P konnte ein Teil des letzteren in gelben P umgewandelt werden; doch glaubt die Technik, dafs die Temperatur zu einer derartigen Umwandlung nicht hoch genug ist. — Zum Nachweis des gelben P in diesen Präparaten existiert noch kein sicheres Verf., denn die Methoden der Prüfung, resp. die Erklärungen über das Phosphorleuchten von JUNGFLEISCH (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 444; C. **1905**. I. 851) u. von VIGNON (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1449; C. **1905**. II. 166) widersprechen einander. Die Beobachtungen von JUNGFLEISCH lassen sich leicht bestätigen, es läfst sich zeigen, dafs unter gewissen Bedingungen auch der rote P das von JUNGFLEISCH gefundene niedere Oxyd zu bilden vermag. — Als Zersetzungsprodd. von älteren, nicht unter völligem Luftabschlufs aufbewahrten Handelsprodd. von S-P-Verbb. finden sich Oxyde des P, besonders das von VIGNON nicht angegebene P_2O_3, in nicht unbeträchtlicher Menge. — Der BOULOUCHsche rote Körper (*Phosphorsubjodid*) (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 256; C. **1905**. II. 742) dürfte nichts anderes als hellroter, d. h. fein verteilter roter P sein, der aus der CS_2-Lsg. Phosphorjodür bei seiner Ausscheidung mit niedergerissen hat. (Chem.-Ztg. **30**. 263 bis 264. 24/3. 271—72. 28/3.) BLOCH.

V. Thomas, *Über die Halogenverbindungen des Thalliums.* I. Thermochemie der Thallihaloide. *Thallichlorid:*

$$TlCl_3 \text{ fest} + nH_2O = TlCl_3 \text{ gel.} + 8{,}4 \text{ Kal.},$$
$$TlCl_3\cdot 4H_2O \text{ fest} + nH_2O = TlCl_3 \text{ gel.} - 2{,}1 \text{ Kal.}; \text{ hieraus folgt:}$$
$$TlCl_3 \text{ fest} + 4H_2O \text{ fl.} = TlCl_3\cdot 4H_2O \text{ fest} + 10{,}5 \text{ Kal.}$$

Aus der Bildungswärme des wasserhaltigen Trichlorids nach THOMSEN berechnet sich:

$$Tl + Cl_3 \text{ Gas} = TlCl_3 \text{ fest} + 80{,}8 \text{ Kal.},$$
$$TlCl \text{ fest} + Cl_2 \text{ Gas} = TlCl_3 \text{ fest} + 22{,}2 \text{ Kal.}$$

Thallibromid: $TlBr_3\cdot 4H_2O$ fest + nH_2O = $TlBr_3$ gel. +2,2 Kal. Aus diesem Wert und der bereits bekannten Bildungswärme des Thallibromids in Lösung berechnet sich: $Tl + Br_3$ fl. + $4H_2O$ = $TlBr_3\cdot 4H_2O$ fest +59 Kal. — Beim Mischen der Lsgg. des Thallichlorids und -bromids treten keine thermischen Erscheinungen auf; die Chlorobromide des Tl sind also in Lsg. völlig dissociiert. — *Thallichlorobromide:*

$$TlClBr_2\cdot 4H_2O \text{ fest} + nH_2O = TlClBr_2 \text{ gel.} - 2{,}9 \text{ Kal.},$$
$$TlCl_2Br\cdot 4H_2O \text{ fest} + nH_2O = TlCl_2Br \text{ gel.} - 2{,}8 \text{ Kal.},$$
$$2TlCl_3\cdot 4H_2O \text{ fest} + TlBr_3\cdot 4H_2O \text{ fest} = 3TlClBr_2\cdot 4H_2O \text{ fest} + 0{,}6 \times 3 \text{ Kal.},$$
$$2TlBr_3\cdot 4H_2O \text{ fest} + TlCl_3\cdot 4H_2O \text{ fest} = 3TlClBr_2\cdot 4H_2O \text{ fest} + 0{,}7 \times 3 \text{ Kal.}$$

Diese thermochemischen Bestst. bestätigen die chemische Existenz der Thallichlorobromide; die Hypothese von isomorphen Gemischen mufs demnach aufgegeben werden.

$$Tl + Cl_3 \text{ Gas} + 4H_2O \text{ fl.} = TlCl_3\cdot 4H_2O \text{ fest} + 91{,}3 \text{ Kal.},$$
$$Tl + Cl_2 \text{ Gas} + Br \text{ fl.} + 4H_2O \text{ fl.} = TlCl_2Br\cdot 4H_2O \text{ fest} + 80{,}7 \text{ Kal.},$$
$$Tl + Cl \text{ Gas} + Br_2 \text{ fl.} + 4H_2O \text{ fl.} = TlClBr_2\cdot 4H_2O \text{ fest} + 70{,}0 \text{ Kal.},$$
$$Tl + Br_3 \text{ fl.} + 4H_2O \text{ fl.} = TlBr_3\cdot 4H_2O \text{ fest} + 59{,}0 \text{ Kal.}$$

Chlorhydrat des Chlorids: Während das wasserhaltige Chlorid sich mit HCl-Gas

unter B. des Chlorhydrats, $TlCl_3 \cdot 3H_2O \cdot HCl$, verbindet, tritt eine solche Verb. mit dem wasserfreien Chlorid nicht ein.

Chlorierung des Thallochlorids auf trockenem Wege: Die Einw. eines noch so großen Überschusses von fl. Cl führt stets nur zum *Chlorid* Tl_2Cl_3, diejenige von Cl-Gas bei gewöhnlicher Temperatur und völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit zum *Dichlorid*, Tl_2Cl_4. In der Hitze gelingt die vollständige Chlorierung unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen niemals; unter 6—7 Atm. Druck im Rohr entstehen geringe Mengen des wasserfreien Chlorids in Form eines weißen, anscheinend kristallinischen Sublimats, häufig verunreinigt durch ein gelbliches, niederes Chlorid. Während das auf nassem Wege bereitete Chlorid bei 25° schm., wird dieses Chlorid in einer Cl-Atmosphäre unter Druck nicht vor 60—70° fl. Es ist nicht unmöglich, daß der niedrige F. des auf nassem Wege bereiteten Chlorids auf die Ggw. einer Spur W., die selbst über P_2O_5 nicht zu entfernen ist, zurückzuführen wäre. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 838—41. [2/4.*].) Düsterbehn.

Georges F. Jaubert, *Über die technische Darstellung des Calciumhydrürs.* Die technische Darst. des Calciumhydrürs zerfällt in 2 Phasen, in die Darst. des metallischen Ca und die Umwandlung des letzteren in Hydrür. Die Darst. des metallischen Ca erfolgt durch Elektrolyse von geschmolzenem $CaCl_2$; 100 kg Ca erfordern zu ihrer Darst. innerhalb 24 Stunden 150 Kilowatts. Dieses Ca wird in horizontalen Retorten einige Stunden in einem H-Strom auf hohe Temperaturen erhitzt. Das technische Calciumhydrür bildet weiße bis graue, unregelmäßig poröse Stücke von beträchtlicher Härte, die ca. 90% CaH_2 enthalten, während der Rest größtenteils aus Nitrid und Oxyd besteht. 1 kg dieses technischen Hydrürs entwickelt in Berührung mit W. etwa 1 cbm reinen H. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 788 bis 789. [26/3.*].) Düsterbehn.

G. Urbain, *Untersuchungen über die seltenen Erden.* Vf. faßt seine seit der früheren eingehenden Zusammenstellung (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 184; C. **1900**. I. 516) u. die gemeinsam mit H. Lacombe ausgeführten Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 136; C. **1901**. I. 437; C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 792; C. **1904**. I. 52; C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 84. 627; C. **1904**. I. 541. 1106; C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1166; C. **1904**. II. 85; C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 736; C. **1905**. I. 67; C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 583; C. **1905**. I. 995; C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1233; C. **1905**. II. 19; C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 521; C. **1905**. II. 1222; C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 954; C. **1906**. I. 325; C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 205; C. **1906**. I. 641) ausführlicher zusammen. Einleitend stellt er unter anderem die Vermutung auf, daß zwischen den seltenen Erden und den radioaktiven Körpern enge Beziehungen bestehen müßten, besonders zwischen Ac und Ne u. Sa, und weist darauf hin, daß die Trivalenz der seltenen Erden durch den Nachweis der Analogie mit dem Bi sichergestellt sei.

Die Theorie des Fraktionierens, besonders mit Rücksicht auf das Verhalten der isomorphen Salze, die Verwendung sogen. trennender Elemente, z. B. des Bi, die Technik des Fraktionierens werden auseinandergesetzt, die Kontrollmittel, wie Färbung der Salze, Absorptions-, Funkenspektra, Atomgewichtsbest., Phosphoreszenz besprochen und die angewandten allgemeinen Trennungsmethoden und die Gesetzmäßigkeit in der Reihenfolge der seltenen Erden diskutiert. Vf. stellt dabei das Gesetz auf: „Die seltenen Erden klassifizieren sich rücksichtlich der Löslichkeit ihrer Salze in einer festen Ordnung", und ordnet sie danach in folgende Reihe: Lanthan, Cerium, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Yttrium, Erbium, Thulium, Ytterbium, obwohl gelegentlich Ausnahmen (Löslichkeit der Äthylsulfate und der Nitrate) vorkommen u. auch bei

der Ordnung nach der Größe der At.-Geww. Yttrium eine andere Stellung erhält. Diese neue Aufreihung hat sich bereits als guter Führer bei der Trennung der Erden erwiesen, u. Vf. glaubt, daß sie auch für andere physikalisch-chemische Eigenschaften gelten wird. (Journal de Chimie Physique **4**. 31—66. 26/2.) MEUSSER.

Jean Becquerel, *Über die Veränderung der Absorptionsbanden eines Kristalles im Magnetfelde.* Bekanntlich haben die doppelbrechenden Kristalle mehrere Absorptionsspektren, die einachsigen speziell besitzen 2, ein ordentliches, entsprechend den Schwingungen normal zur optischen Achse, und ein außerordentliches, entsprechend den parallelen Schwingungen. Der Vf. untersucht diese beiden Spektren für den einachsigen *Xenotim* (*Yttriumphosphat*, enthaltend *Erbium* und seltene Erden) mit Hilfe eines ROWLANDschen Gitters. 2 Gruppen von Banden, im Rot und im Grün, wurden ausführlich untersucht und gleichzeitig ihre Veränderung in einem Magnetfelde von etwa 31800 C.G.S.-Einheiten bestimmt. Einige Banden werden viel stärker verrückt, als sich aus der Größe des Zeemanneffekts in Metalldämpfen erwarten ließ. Die Veränderung der Banden ist in hohem Maße abhängig von der Richtung des Magnetfeldes. Auch ihre Intensitäten werden von diesem beeinflußt. Die Resultate werden tabellarisch wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 775—79. [26/3.*].) SACKUR.

N. Slomnesco, *Über die Einwirkung der Xanthinleukomaine auf Kupfer.* Theobromin, Theophyllin, Harnstoff, wahrscheinlich auch die anderen Xanthinleukomaine, sowie andere analoge Basen besitzen die Eigenschaft, Cu aus dessen Lsgg. in Form von gelbem Hydrat zu fällen, jedoch handelt es sich hier nicht nur um eine einfache Reduktion, sondern auch um die B. von Verbb. dieser Basen mit dem gelben Cuprohydrat. Eine wss. Lsg. der genannten Basen schlägt aus einer Kupfersalzlsg. sämtliches Cu nieder; sie wäre ein Mittel zum Nachweis von Cu in Trinkwässern, ebenso wie $CuSO_4$ ein Mittel zur Verhütung der Harngärung. Die Ungiftigkeit des Cu in gewissen Dosen führt Vf. auf die Fällung des Cu durch die Xanthinbasen im Organismus zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 789—90. [26/3.*].) DÜSTERBEHN.

W. Guertler u. **G. Tammann**, *Die Silicide des Nickels.* Die Vff. haben ein Zustandsdiagramm der Ni-Si-Legierungen mit denselben Mitteln und nach der gleichen Methode ausgearbeitet, wie früher daß der Fe-Si-Legierungen (vgl. Z. f. anorg. Ch. **47**. 163; C. **1905**. II. 1488). Das Porzellanschmelzrohr wurde von der Ni-Si-Schmelze weniger angegriffen als bei den früheren Verss. Die benutzten Stoffe Ni und Si wurden analysiert und ihre Verunreinigungen in Rechnung gezogen. Die %-Zahlen im folgenden bedeuten Atomprozente.

1. Legierungen von 0—33,3% Si. Das Maximum im Punkte C der Schmelzkurve entspricht der Verb. Ni_2Si (ca. 1309°) 33,3% Ni. Diese bildet mit Ni Mischkristalle, die bei 1153° durch eine Lücke zwischen 11,6—27,6% Si unterbrochen werden. In den Legierungen von 0—27,6% Si vollziehen sich unterhalb der eutektischen Temperatur (B in der Kurve 1150°) weitere Umwandlungen, durch die die primäre Struktur völlig verändert wird. Legierungen von 0—11,6% Si stellen bei der Kristallisation Konglomerate von homogenen Mischkristallen dar. Legierungen mit 4,7 (10)% Si verlieren ihre Magnetisierbarkeit bei ca. 670 (910°), erhalten sie wieder bei 640 (900°). Legierungen von 14,8 (20,2)% waren noch bei 1000° schwach magnetisch. Reguli von 11,6—27,6% Si entsprechen nur nach dem Abschrecken von ca. 1150° den Vorgängen bei der Kristallisation aus der Schmelze. Die langsam abgekühlten zeigen mit 20—25% eine ganz andere Struktur als die abgeschreckten, in dem die Kristallarten noch aufeinander reagieren. Der langsam ge-

kühlte Regulus (24,8 %) besteht aus grofsen, plattenförmigen Kristallen von wahrscheinlich Ni_2Si, das verklebende Element ist sehr gering. Der schnell gekühlte Regulus besteht aus abgerundeten Polyedern mit wenig Eutektikum undeutlicher Struktur. Die Platten haben sich jedenfalls aus beiden bei 1125° gebildet nach der Gleichung:

$Ni_2Si \rightleftharpoons$ gesättigte Mischkristalle (*b*) mit 16 % Si + gesättigte Mischkristalle (*c*) mit 27,6 % Si.

Die komplizierten Verhältnisse der polymorphen Umwandlung der magnetisierbaren in die nicht magnetisierbaren Mischkristalle etc. lassen sich ohne das Zustandsdiagramm nicht gut beschreiben, es wird darüber auf das Original verwiesen. I. Je nach Abkühlungsgeschwindigkeit kann man aus den Ni-Si-Legierungen von 0—11 % Si drei Modifikationen bei Zimmertemperatur erhalten. 1. β-Kristalle von unter sich übereinstimmender Zus., 2. α-Kristalle, 3. Gemenge von β-Kristallen verschiedener Zus. II. Reguli von 11,6—16 % müssen hauptsächlich aus dem gesättigten Mischkristall *b* und Resten von *a* u. *c*, aus denen sich *b* bildet, bestehen. III. Die Verhältnisse der Legierungen von 16—27,6 % Si sind oben schon im wesentlichen besprochen worden.

2. Legierungen von 33,3—50 % Si. 50 % Si entspricht die Verb. NiSi, als Maximalpunkt 1000° eines sehr flach verlaufenden Kurvenastes. Bei langsamer Abkühlung wird die Struktur der Reguli von 33,3—50 % Si vollständig verändert, weil sich zwischen 760 und 830° in den Legierungen eine chemische Rk. vollzieht. Die Schliffe schnell gekühlter Legierungen von 33,3—39,7 % Si bestehen aus Packeten kleiner, untereinander paralleler Blättchen, ohne Eutektikum. Legierungen von 39,7—50 % haben alle dasselbe Eutektikum aus gesättigtem Mischkristall *d* u. Verb. NiSi. Werden die Temperaturen der Legierungen zwischen 33—37,5 % Si beim Abkühlen langsam überschritten, so bildet sich aus den homogenen Mischkristallen eine neue Kristallart, glänzende Nadeln, die sich in drei Richtungen unter 60° schneiden. Mit steigendem Si wird der Winkel zweier Nadelrichtungen kleiner, bis diese bei 35,3 % fast parallel sind. Bis 40 % nehmen die hellen Nadeln an Menge zu, dann bis 50 ab. Den Änderungen der Menge entspricht die Zeitdauer der Haltepunkte. Deren Existenz beweist, dafs es sich hier um eine Rk. im nonvarianten System handelt. Es bildet sich aus den Verbb. Ni_2Si (33,3 %) und NiSi (50 %) die Verb. Ni_3Si_2 (40 %). Die beiden ersteren sind im kristallisierten Zustande gemischt. Über die Ermittlung der Zus. aus den Haltepunkten und der des gesättigten Milchkristalles *i* vgl. das Original. Bei 960° enthält er 40,2 % Si, bei 830° nur noch 37,5 % Si, die Löslichkeit von NiSi nimmt mit der Temperatur schnell ab. Die B. von Ni_3Si_2 aus Ni_2Si u. NiSi geht immer mit Unterkühlung vor sich.

3. Legierungen von 50—100 % Si. Da bei 1022° ein Wärmeeffekt bemerkbar wird, so reagiert hier wohl ein Teil des ausgeschiedenen Si mit der Schmelze der Zus. des Punktes *G*, indem sich eine neue Si-Ni-Verb., wahrscheinlich Ni_2Si_3 bildet. Bei 950° scheint dann eine polymorphe Umwandlung dieser Verb. stattzufinden.

Legierungen von 5—15 % Si lassen sich, wie Ni k., jedoch nicht bei Rotglut schmieden. Von 22 % nimmt die Brüchigkeit zu, bei 30 % ist der Bruch feinkörnig, bei 33 % muschelig u. glänzend, von 50—75 % lassen sich die Legierungen pulvern. Die Farbe ist bis 15 % dem Ni ähnlich, wird dann gelb, bei 33 % grau, bei 40 % rötlich, bei 50 % ist die Farbe der Kristalle dem Ni ähnlich. Ni-Si-Legierungen werden von 0—20 % durch Abschrecken weicher, sind sonst hart und fest. Die langsam gekühlten Reguli haben bei 15 % Si ein Maximum, die abgeschreckten ein Minimum der Härte. Zwischen 60 u. 70 % haben beide ein Minimum der Härte. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 93—112. 31/3. [16/2.] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Robert Howson Pickard u. **Joseph Kenyon**, *Beiträge zur Chemie der Sauerstoffverbindungen. I. Die Verbindungen tertiärer Phosphinoxyde mit Säuren und Salzen.* Tertiäre Phosphinoxyde werden leicht durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Organomagnesiumverbb. dargestellt. Sie verbinden sich mit SS., Metallsalzen und Organomagnesiumjodiden zu Verbb. von den allgemeinen Formeln $(R_3PO)_2H_nX$, $(R_3PO)_2M''X_2$ u. $(R_3PO)_2CH_3MgJ$. Solche Verbb. wurden erhalten mit R = Methyl, Äthyl, Propyl, Phenyl und Benzyl, HX = Ferrocyanwasserstoff, Chlorgoldwasserstoff, Kobalticyanwasserstoff, Dichrom-, Kampfer-, Wismutjodwasserstoff u. Quecksilberjodwasserstoffsäure, und $M''X_2$ = Chlorzink, Jodzink, Kadmiumjodid, Quecksilberchlorid und Kobaltchlorid. Andere Verbb., die nicht mit diesen allgemeinen Formeln übereinstimmen, entstehen mit Salzsäure, Trichloressigsäure, Brenztraubensäure und Platinchlorwasserstoffsäure, sowie mit Kupferchlorid. Die Konstitution dieser Verbb. erklärt sich am besten aus der Theorie der Oxoniumverbb. von Werner (Liebigs Ann. **322**. 296; C. **1902**. II. 427). Die Oxyde sind sehr schwache Basen. Ihre wss. Lsgg. beeinflussen die Birotation der Dextrose nicht, und ihre Verbb. mit SS. werden von W. weitgehend hydrolysiert.

Tri-n-propylphosphinoxyd. Eine verd. äth. Lsg. von Magnesium-n-propylbromid wird unter Eiskühlung mit einer äth. Lsg. der berechneten Menge Phosphoroxychlorid versetzt. Dann wird mit W. u. HCl zers., der Ä. abdestilliert, stark alkal. gemacht u. aus einer Kupferflasche destilliert. Kp_{750}. 260—265°. Farblose, hygroskopische Nadeln vom F. 38°. Analog wurden die übrigen Alkylphosphinoxyde dargestellt. — *Trimethylphosphinoxydferrocyanid*, $2(CH_3)_3PO, H_4FeCy_6$. Beim Mischen von S. und Base in alkoh. Lsg. Farblose Nadeln aus A., sll. in W., unl. in k. A. — *Triäthylphosphinoxydferrocyanid*, $2(C_2H_5)_3PO, H_4FeCy_6$. Mikrokrist. Pulver, das an der Luft grün wird. — *Tripropylphosphinoxydferrocyanid*, $2(C_3H_7)_3PO, H_4FeCy_6$. Weniger l. als vorige Verb. — *Triphenylphosphinoxydferrocyanid*, $2(C_6H_5)_3PO, H_4FeCy_6$, unl. in W., wl. in h. A. — *Trimethylphosphinoxydkobalticyanid*, $2(CH_3)_3PO, H_3CoCy_6, 1^1/_2 H_2O$. Farblose Nadeln aus A., die bei ca. 200° grün werden, sll. in h. W. oder A. — *Triäthylphosphinoxydkobalticyanid*, $2(C_2H_5)_3PO, H_3CoCy_6, 4H_2O$. Weiße, prismatische Kristalle aus W., F. 174°. — *Tripropylphosphinoxydkobalticyanid*, $2(C_3H_7)_3PO, H_3CoCy_6, 6H_2O$. Hellgelbe, kubische Kristalle aus W., F. 119°. — *Triphenylphosphinoxydkobalticyanid*, $2(C_6H_5)_3PO, H_3CoCy_6, 3H_2O$. Hellgelbe, prismatische Kristalle aus A., F. 172°. — *Trimethylphosphinoxydgoldchlorid*, $2(CH_3)_3PO, HAuCl_4$. Gelbe, hexagonale Platten aus W., F. 94,5°, sll. in h. W. — *Triäthylphosphingoldchlorid*, $2(C_2H_5)_3PO, HAuCl_4$. Weniger l. in W., F. 54—56°. — *Tripropylphosphinoxydgoldchlorid*, $2(C_3H_7)_3PO, HAuCl_4$. Kristalle aus W., F. 67—69°. — *Triphenylphosphinoxydgoldchlorid*, $2(C_6H_5)_3PO, HAuCl_4$, F. 179°. — *Tribenzylphosphinoxydgoldchlorid*, $2(C_7H_7)_3PO, HAuCl_4$, F. 222,5°. — *Trimethylphosphinoxyddichromat*, $2(CH_3)_3PO, H_2Cr_2O_7$. Rote Prismen aus W., die am Licht oder bei 200° sich schwärzen. F. ca. 204°. — *Triäthylphosphinoxyddichromat*, $2(C_2H_5)_3PO, H_2Cr_2O_7$. Dünne Nadeln, F. 100—102°. — *Tripropylphosphinoxyddichromat*, $2(C_3H_7)_3PO, H_2Cr_2O_7$, F. 164° unter Zers., wl. in W. — *Trimethylphosphinoxydwismutjodid*, $2(CH_3)_3PO, HBiJ_4$. Rote, prismatische Nadeln aus HJ-S. Wird von W. zers. Zers. sich beim Erhitzen. — *Triäthylphosphinoxydwismutjodid*, $2(C_2H_5)_3PO, HBiJ_4$. Verhält sich analog. Zers. sich bei 130°. — *Triäthylphosphinoxydquecksilberjodid*, $2(C_2H_5)_3PO, HHgJ_3$. Gelbe Nadeln, F. 32—33°. — *Tripropylphosphinoxydquecksilberjodid*, $2(C_3H_7)_3PO, HHgJ_3$. Analog der vorigen Verb., F. 52—54°.

Trimethylphosphinoxydchloroplatinat, $4(CH_3)_3PO, H_2PtCl_6$. Tiefrote, pyramiden-

förmige Kristalle aus W., F. 126°, unl. in A., sll. in h. W. — *Triäthylphosphinoxydchloroplatinat*, $4(C_2H_5)_3PO, H_2PtCl_6$. Kristalle aus verd. HCl, F. 150°. — *Tripropylphosphinoxydchloroplatinat*, $6(C_7H_7)_3PO, H_2PtCl_6$. Hellbraune Flocken, sll. in W., F. 92—93°. — *Tribenzylphosphinoxydchloroplatinat*, $4(C_7H_7)_3PO, H_2PtCl_6$. F. 240 bis 241° unter Zers. Die Verb. $3(C_7H_7)_3PO, PtCl_4$ konnte nicht erhalten werden. — *Trimethylphosphinoxydkampforat*, $2(CH_3)PO, C_8H_{14}(COOH)_2$. Kristalle aus A., F. 91 bis 93°. — *Triäthylphosphinoxydpyrouvat*, $(C_2H_5)_3PO, 2CH_3\cdot CO\cdot COOH$. Farblose, prismatische Nadeln aus A., F. 75—77°. — *Trimethylphosphinoxydtrichloracetat*, $(CH_3)_3PO, CCl_3COOH$. Farblose Kristalle aus W., F. 67°. — *Triphenylphosphinoxydtrichloracetat*, $(C_6H_5)_3PO, CCl_3COOH$. Farblose Rhomben aus A., F. 97—99°. — *Triphenylphosphinoxydchlorhydrat*, $(C_6H_5)_3PO, HCl$. Weiße, kubische Kristalle aus A., F. 183—185°. — *Tribenzylphosphinoxydchlorhydrat*, $(C_7H_7)_3PO, HCl$. Weiße Kristalle aus A., F. 169° unter Zers. Wird dann wieder fest und schm. bei 208—210°, dem F. des Phosphinoxyds.

Trimethylphosphinoxydzinkjodid, $2(CH_3)_3PO, ZnJ_2$. Weiße Prismen aus A., sll. in W. und h. A., F. 168°. — *Triäthylphosphinoxydkupferchlorid*, $(C_2H_5)_3PO, CuCl_2$. Hellbraune Prismen aus A., F. 233°. — *Triphenylphosphinoxykadmiumjodid*, $2(C_6H_5)_3PO, CdJ_2$. Farblose Prismen aus A., F. 192,5°, unl. in W. — *Triphenylphosphinoxydzinkchlorid*, $2(C_6H_5)_3PO, ZnCl_2$. Farblose Prismen aus A., F. 229—230°, unl. in W. — *Triphenylphosphinoxydquecksilberchlorid*, $2(C_6H_5)_3PO, HgCl_2$. Weiße Prismen aus A., F. 120—122°. — *Triphenylphosphinoxydkobaltchlorid*, $2(C_6H_5)_3PO, CoCl_2$. Tiefblaue, kubische Kristalle, F. 233°. — *Triphenylphosphinoxydzinkjodid*, $2(C_6H_5)_3PO, ZnJ_2$. Farblose Rhomben aus A., F. 223—226°.

Tribenzylphosphinoxydmagnesiummethyljodid, $2(C_7H_7)_3PO, CH_3MgJ$, entsteht aus den Komponenten in Bzl. Farblose, prismatische Nadeln, F. 163—166°. Wird von verd. HCl zers. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 42—43. 9/2.; J. Chem. Soc. London **89**. 262—73. Februar. Blackburn. Municipal Technical School.) POSNER.

D. W. Horn, *Über einige Cuprammoniumsalze.* Vf. beschreibt die *Cuprammoniumoxalate* $CuC_2O_4\cdot 5NH_3$, $CuC_2O_4\cdot 4NH_3\cdot 2H_2O$, $CuC_2O_4\cdot 2NH_3$, $CuC_2O_4\cdot 2NH_3\cdot 2H_2O$, $CuC_2O_4\cdot NH_3$, die im Verlauf einer umfassenderen Unters. über aus wss. Lsg. darstellbare Cuprammoniumsalze und den Einfluß des Säureradikals auf das komplexe Ion erhalten wurden. Von diesen Salzen war bisher nur das vierte bekannt, das zuerst von VOGEL (SCHWEIGGERs J. f. Chem. u. Phys. **7**. 1; vgl. auch SEUBERT u. RAUTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2821; C. **92**. II. 778) erhalten worden ist.

Dihydratisiertes Cupridiammoniumoxalat, $CuC_2O_4\cdot 2NH_3\cdot 2H_2O$, entsteht beim Abkühlen einer ungesättigten Lsg. von Kupferoxalat in verd. wss. NH_3. Große, orthorhombische (BASCOM), im Gegensatz zu den tiefblauen Kupfertetrammoniumsalzen hellblau gefärbte Kristalle. Zers. sich auch bei vorsichtigem Erhitzen im H-Strome mit großer Energie unter Verspritzen. — *Anhydrisches Cupridiammoniumoxalat*, $CuC_2O_4\cdot 2NH_3$, scheidet sich sehr schnell aus einer h., gesättigten Lsg. von Kupferoxalat in wss. NH_3 (D. 0,9) ab. Sehr kleine, orthorhombische (BASCOM) Kristalle von ganz eigenartiger blauer Färbung. Beim Erhitzen zers. es sich in gleicher Weise, wie das dihydratisierte Salz, aber noch leichter, als dieses. Es ist wahrscheinlich schon von VOGEL (l. c.) erhalten und fälschlich mit der Formel $CuC_2O_4\cdot NH_3$ belegt worden. Das letzterer Formel entsprechend zusammengesetzte Salz besitzt von den Angaben VOGELs vollkommen abweichende Eigenschaften. — *Cuprimonoammoniumoxalat*, $CuC_2O_4\cdot NH_3$, scheidet sich aus der Mutterlauge der obigen Salze nach einigem Stehen ab. Sehr kleine, hellgrüne, orthorhombische (BASCOM) Kristalle, die sich beim Erhitzen mit großer Energie zers. — *Dihydratisiertes Cupritetrammoniumoxalat*, $CuC_2O_4\cdot 4NH_3\cdot 2H_2O$, wird erhalten, wenn eine konz. Lsg. von Kupferoxalat in wss. NH_3 mit NH_3-Gas gesättigt wird. Große,

tief dunkelblaue, scheinbar monokline Kristalle, die bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständig sind, aber bei 5° im Exsikkator über CaO getrocknet werden können. Zers. sich beim Erhitzen im H-Strome weniger energisch als die vorstehenden Salze. KOHLSCHÜTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1153; C. **1904**. I. 1130) erhielt bei der Einw. von Kaliumoxalat auf Cupritetrammoniumsulfatlsg. unter Bedingungen, bei denen die B. des Tetrammoniumoxalats zu erwarten war, das dihydratisierte Diammoniumoxalat und schreibt dies der Tendenz des Oxalsäureions zu, sich direkt mit dem Cupriion unter B. des vollkommen unl. Kupferoxalats zu vereinigen. Da das Tetrammoniumoxalat existenzfähig ist, kann diese Tendenz unter geeigneten Bedingungen überwunden werden. — Wird eine h. gesättigte Lsg. von Kupferoxalat in wss. NH_3 (D. 0,9) bis zur Abkühlung mit NH_3-Gas gesättigt, so entsteht *Cupripentammoniumoxalat*, $CuC_2O_4 \cdot 5NH_3$. Tief dunkelblaue, dem Tetrammoniumoxalat ähnliche, sehr unbeständige Kristalle.

Von den beschriebenen Oxalaten enthält das Mono- und Pentammoniumsalz Cu und NH_3 in Verhältnissen, wie sie bei aus Lösungen dargestellten Salzen noch nicht beobachtet worden sind. Zwei entsprechende Sulfate sind durch Einw. von trocknem NH_3 auf wasserfreies Kupfersulfat erhalten worden. Zur Erklärung der B. der verschiedenen Cuprammoniumsalze braucht man nach Ansicht des Vfs. nur die während der B. dieser Salze herrschenden Gleichgewichtsverhältnisse heranzuziehen. Es sind bisher keine Tatsachen bekannt, die gegen eine solche Betrachtungweise sprechen. (Amer. Chem. J. **35**. 271—86. März 1906. [21/9. 1905.] Bryn Mawr Coll. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Karl Böttcher, *Zur Kenntnis der Dialkylmalonamide.* Entgegen H. MEYER (S. 747) verhält sich Methyläthylmalonylchlorid gegen NH_3 wie die gleichartig konstituierten Verbb, man erhält beim Eintropfen in die fünffache Menge von konz., wss. NH_3 bei einer 20° nicht überschreitenden Temperatur nicht Methyläthylacetamid, sondern ca. 90% der Theorie an *Methyläthylmalonamid;* Kristalle aus W.; F. 182—183°; in gleicher Weise erhält man in ebensolcher Ausbeute *Diäthylmalonamid.* (Chem.-Ztg. **30**. 272. 28/3.) BLOCH.

L. J. Simon, *Über einen neuen Typus der Gleichgewichtsreaktionen.* Die B. der *Diurethanbrenztraubensäure*, $CH_3 \cdot C(NHCOOC_2H_5)_2 \cdot COOH$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 535; C. **1901**. II. 1047) aus Brenztraubensäure und Urethan ist bei Abwesenheit eines Kondensationsmittels keine quantitative, weil das sich bei der Rk. bildende W. die Verb. wieder zersetzt. Die Verhältnisse liegen hier genau so, wie bei der Esterifizierung einer S. durch einen A. bei Abwesenheit eines Kondensationsmittels. Die Diurethanbrenztraubensäure ist in W. unl.; die scheinbare Löslichkeit der S. in W. beruht in Wirklichkeit auf einer Zers. in Urethan und Brenztraubensäure. Die Temperatur beeinflufst diese Zers. in der gleichen Weise, wie die Verseifung und Esterifizierung. Bei einer bestimmten Konzentration hängt der Zustand der Lsg. von der Temperatur ab, bei welcher die Lsg. vorgenommen worden ist; die Dissociation wächst mit der Temperatur. Auch mit der Konzentration steigt die Dissociation wegen der höheren Temperatur, welche man zur Erzielung der Lsg. in der gleichen Zeit anzuwenden gezwungen ist. Die Dissociation ist bei der stärksten Konzentration eine vollständige; bei schwächeren Konzentrationen scheint je 1 Mol. S. gel. und dissociiert zu sein. Die beiden umgekehrten Rkk. begrenzen sich gegenseitig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 790—91. [26/3.*].) DÜSTERBEHN.

E. Fouard, *Über die katalytische Wirkung der Alkali- und Erdalkalisalze bei der Fixierung des Luftsauerstoffs durch die Lösungen der Polyphenole.* Die Fixierung des Luftsauerstoffs durch die Lsgg. der Polyphenole ist zahlreichen Einflüssen

unterworfen. Die Ggw. eines Alkali- oder Erdalkalihaloidsalzes in der Lsg. des Polyphenols übt einen besonderen aktivierenden, einen katalytischen Einflufs aus. Vf. hat den Einflufs äquivalenter Legg. der Alkali- u. Erdalkalichloride auf Guajaktinktur und Hydrochinon im Vergleich mit einer $MnCl_2$-Lsg. studiert u. folgendes gefunden. Die Reihenfolge in der Abnahme der Schnelligkeit der Wrkg. auf die Guajaktinktur wechselt mit der Konzentration, d. h. mit dem Ionisationskoeffizienten; in allen Fällen erwiesen sich das Na und Ca als die wirksamsten Metalle. Bei 2 Grammvalenzen entsprechenden Mengen kompliziert sich die Guajakrk. durch eine Koagulierung; die Zunahme der Zeit fällt genau mit der Abnahme des Gewichtes zusammen. Die O-Absorption durch die Hydrochinonlsg. nimmt in Ggw. der Chloride in der Reihenfolge: NaCl, $MnCl_2$, $CaCl_2$, KCl, $BaCl_2$, LiCl, $SrCl_2$ vom NaCl zum $SrCl_2$ ab. Die wirksamsten Metalle, Na, Mn, Ca, K, bilden die hauptsächlichsten Mineralbestandteile der Lebewesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 796—98. [26/3.*].) DÜSTERBEHN.

Gordon Wickham Monier-Williams, *Eine Synthese von Aldehyden durch die Grignardsche Reaktion.* Es ist bekannt, dafs Ameisensäureester u. einige Derivate desselben, wie Bromoform, Jodoform, Orthoameisensäureester, disubstituierte Formamide u. Isonitrile, mit Organomagnesiumverbb. Aldehyde liefern. Vf. findet, dafs *Äthoxymethylenanilin*, $C_6H_5\cdot N:CH\cdot OC_2H_5$, in glatter Rk. mit Organomagnesiumverbb. die Anhydroverbb. von Anilin mit den betr. Aldehyden liefert, aus denen sich letztere leicht gewinnen lassen. Die Ausbeuten sind hier häufig viel besser als bei den früheren Methoden:

$$C_6H_5N:CH\cdot OC_2H_5 + JMgX = JMgOC_2H_5 + X\cdot CH:NC_6H_5.$$

Äthoxymethylenanilin wurde durch Einw. von Jodäthyl auf Formanilidsilber, $C_6H_5N:CH\cdot OAg$, erhalten u. mit der Organomagnesiumverb. in äth. Lsg. bei 35° in Rk. gebracht. Auf diese Weise wurden *Benzaldehyd*, *o-Tolylaldehyd*, *α*- und *β-Naphtaldehyd* dargestellt.

Folgende Derivate des *β-Naphtaldehyds* werden neu beschrieben: Bisulfitverb., $C_{10}H_7\cdot CH(OH)OSO_2Na$. Farblose, wl. Platten. — *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_7\cdot CH:N\cdot NHC_6H_5$. Farblose Blättchen, F. 205—206° unter Zers. Färbt sich am Licht rotbraun. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_7\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Weifse Nadeln, F. 245°, wl. in W. und A. — *Azin*, $C_{10}H_7\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_{10}H_7$. Mkr., gelbe Nadeln, F. 232°. — *β-Naphtylidenanilin*, $C_{10}H_7\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. Hellgrünlichgelbe, mkr. Nadeln, F. 113°. — *β-Naphtakrylsäure*, $C_{10}H_7\cdot CH:CH\cdot COOH$. Durch Kondensation des Aldehyds mit Malonsäure mittels Anilin oder Ammoniak. Weifse Nadeln, F. 203°, ll. in h. W. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam *β-Naphtylpropionsäure*, $C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$. Weifse Blättchen, F. 129—130°, leichter l. als die Naphtakrylsäure. Bei der Nitrierung mit Salpeter und konz. H_2SO_4 liefert der Aldehyd ein *Dinitro-β-naphtaldehyd*, $C_{10}H_5(NO_2)_2\cdot COH$. Weifse Nadeln aus Xylol, F. 206,5°.

p-Nitrothiophenetol, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot SC_2H_5$, wurde mit Sn und HCl zu *p-Thiophenetidin*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot SC_2H_5$ (gelbes Öl, Kp. 280—281°) (*Acetylverb.*, $C_{10}H_{13}ONS$, farblose Nadeln aus A.), reduziert, diazotiert u. mit Jodkalium in *p-Jodthiophenetol*, $J\cdot C_6H_4SC_2H_5$ (gelbes Öl, Kp_{11}. 146—147°), übergeführt. Hieraus entsteht, analog dem *β*-Naphtaldehyd, *p-Thiophenetylaldehyd*, $C_2H_5SC_6H_4\cdot CHO$. Gelbes Öl, Kp. 244—245°. — *Azin*, $C_2H_5SC_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4SC_2H_5$. Goldgelbe Blättchen aus Eg., F. 152°. Gibt mit H_2SO_4 Rotfärbung. — *Phenylhydrazon*, $C_2H_5SC_6H_4\cdot CH:N\cdot NHC_6H_5$. Farblose Platten aus verd. A., F. 115°. Färbt sich am Licht rotbraun. — *Semicarbazon*, $C_2H_5S\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Lange, weifse Nadeln, F. 193°, wl. in verd. A. — *Verb.* $C_{17}H_{19}NS = C_2H_5SC_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4SC_2H_5$, aus dem Aldehyd u. p-Aminothiophenetol. Goldgelbe Blätter aus A., F. 114—115°. Bei der

Oxydation des Aldehyds mit alkal. Permanganatlsg. entsteht nicht die zugehörige S., sondern die *Phenyläthylsulfoncarbonsäure*, $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Weifse Blätter, F. 211°, l. in W. — Silbersalz, $C_9H_9O_4SAg$. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 22—23. 29/1.; J. Chem. Soc. London **89**. 273—80. Februar.) POSNER.

Richard Sydney Curtiss, *Aminoderivate von Mesoxalsäureestern*. Bei früheren Unterss. über die Einw. von NH_3 auf Malonsäure- und Mesoxalsäureester hat sich gezeigt, dafs die sehr reaktionsfähigen Estergruppen leicht durch $CONH_2$-Gruppen ersetzt werden. Vf. erhielt bei *Einwirkung von trockenem NH_3 auf Dioxymalonsäureäthylester* ein unbeständiges Additionsprodukt des Mesoxalsäureesters, bei dem die reaktiven Estergruppen intakt geblieben sind. Die Verbindung ist *Dioxyiminodimalonsäureäthylester*, $HN[COH(CO_2C_2H_5)_2]_2$. Sie entsteht entweder aus dem Dioxymalonsäureester, indem in 2 Mol. des Esters 2 OH-Gruppen durch die NH-Gruppe ersetzt werden, oder auch direkt aus 2 Mol. Mesoxalsäureester durch Addition von 1 Mol. NH_3 an die beiden CO-Gruppen. Bildung. 7,6 g reiner Dioxymalonsäureester werden in 120 ccm trocknem Bzl. gelöst, zur Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Wassers 70 g $ZnCl_2$ in kleinen Stücken zugesetzt und bei einer dem Erstarrungspunkt des Lösungsmittels naheliegenden Temperatur über KOH sorgfältig getrocknetes NH_3-Gas eingeleitet, bis die anfangs sich trübende Flüssigkeit wieder klar geworden ist (ca. 22 Minuten lang). Nach 10 Minuten langem Stehen im Kältegemisch wird abfiltriert u. das Bzl. bei vermindertem Drucke (80 mm) auf dem Wasserbade (50°) abdestilliert. Flache rechtwinkelige Tafeln (aus Äther), die beim Reiben mit Glas elektrisch werden. Unlöslich in CS_2, wl. in Lg., l. in Äther, ll. in Bzl., Essigester, sehr leicht löslich in Aceton, Chlf. Ist in k. W. unl., wird aber schnell unter Abspaltung von NH_3 u. B. von Dioxymalonsäureester zersetzt. In gleicher Weise wird die Verb. an feuchter Luft oder in alkoh. Lsg. zers. Im Exsikkator über KOH kann sie wochenlang aufbewahrt werden, ohne dafs sich NH_3 abspaltet. (Amer. Chem. J. **35**. 354—58. April. [24/2.] Urbana, Ill.) ALEX.

E. Mohr u. **Fr. Köhler**, *Verkettung von Aminosäuren*. Die Vff. erhielten beim Vers., aus Phtalimid, NaOH u. NaOCl nach DRP. 127138; C. **1902**. I. 78 isatosaures Na oder Isatosäureanhydrid darzustellen, das in k. W. sll., in verd. NaOH aber auffallend wl. Na-Salz und beim Ansäuern desselben mit verd. Essigsäure die *o-Aminobenzoylanthranilsäure*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, selbst; sie bildet fast weifse Nadeln (aus Bzl.), hat F. 202—203°, ihre Lsg. in Bzl. fluoresziert blauviolett, ihr HCl-Salz bildet weifse, dünne, in k. verd. HCl wl. Nadeln. Für ihre Entstehung ist die Annahme naheliegend, dafs zuerst tatsächlich Isatosäureanhydrid, bezw. das Na-Salz resultiert, ein Teil desselben nun CO_2 abspaltet zu Anthranilsäure, und beide Prodd. dann aufeinander nach folgender Gleichung einwirken:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot O\\ NH\cdot CO\end{matrix} + NH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H = CO_2 + C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot NH\cdot C_6H_4\\ NH_2 \qquad CO_2H\end{matrix}.$$

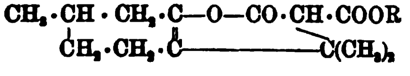
Analoga zu dieser Rk. sind die B. von Anthranilsäureamid aus Isatosäureanhydrid u. NH_3 (KOLBE, J. f. pr. Chem. [2] **30**. 467) u. die Verkettung mehrerer Glycylreste bei Einw. von W. auf Glycincarbonsäureanhydrid (LEUCHS, S. 1334). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1057—58. 24/3. [15/3.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

D. Vorländer, *Zur Kenntnis der Additionsvorgänge*. Der Vf. hat seine Unterss. über die *Additionsrkk.* (LIEBIGS Ann. **341**. 1; C. **1905**. II. 819) fortgesetzt. Aus der Literatur sind nachzutragen: $\mathfrak{B}$-Verbb. der Sauerstoffsäuren (Pikrinsäure etc.) mit ungesättigtem Kohlenstoff beim Pinen, die Anlagerung von Essigsäure an

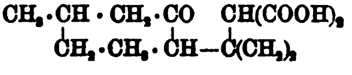
Äthylenderivate. Das Chlor in den 𝔅-Hydrochloriden des Anisal- und Piperonaldibenzylketons (vgl. Hertzka, C. **1905**. I. 935) wird sehr leicht gegen OC_2H_5 und OCH_3 ausgetauscht, reagiert also in Richtung der Atomionen wie in Salzen. — Kohlenstoff verbindet sich mit Kohlenstoff gewöhnlich nach der Art 𝔅. Wahrscheinlich existieren auch Kohlenstoffverbb. der Art 𝔄 (Duden u. Ponndorf, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2031; C. **1905**. II. 299). — Das *Triphenylmethyl* Gombergs scheint ein Hexaphenyläthan zu sein, in dem die beiden Triphenylmethyle nach der Art 𝔄 verknüpft sind. Die Unterss. von Einhorn und Prettner (Liebigs Ann. **334**. 210; C. **1904**. II. 898) bestätigen die von dem Vf. erörterten Möglichkeiten der Addition von Säuren zu Aminen nach Art 𝔄 u. 𝔅. Die von Einhorn und Prettner beschriebenen Säureverbb. sind nicht strukturverschieden, sondern additionsisomer und energetisch verschieden. Auf anorganischem Gebiet sind von Werner mit Gubser (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1579; C. **1901**. II. 165) und mit Grün (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4700; C. **1905**. I. 212) additionsisomere Hydrate aufgefunden worden. — Aus der Additionsgeschwindigkeit hat der Vf. den Schlufs gezogen, dafs die Additionsspannung bei den 𝔄-Prodd. grofs und bei den 𝔅-Prodd. klein ist. Man kann im Zweifel sein, ob die verschiedene Spannung schon bei Beginn der Rk. vorhanden ist oder erst im Verlaufe der Addition entsteht. Die verschiedenen Additionsvorgänge lassen sich in folgender Weise veranschaulichen: Die Intensitätsdifferenz zwischen zwei zusammentreffenden Substanzen entspreche anfangs der Höhe h. Bei der Entstehung der 𝔄-Prodd. sinkt die Intensitätsdifferenz um einen kleinen Betrag auf h_a, und demnach kann diese Art der Verb. unter kleiner Intensitätsänderung sehr rasch und bei den tiefsten Temperaturen erfolgen. Dabei bleibt die Additionsspannung nach beendigter Rk. grofs, und die Addenden bewahren innerhalb der Verb. den Charakter der ursprünglich getrennten Addenden. Bei der Entstehung der 𝔅-Verb. wird dagegen die Intensitätsdifferenz h während der Rk. um einen relativ grofsen Betrag vermindert, und als Additionsspannung bleibt in der Verb. nur der kleine Betrag h_b übrig. Die grofse Änderung der Intensitätsdifferenz und die Überwindung des Widerstandes erfordern Zeit; die Additionsgeschwindigkeit ist somit gering, und das Additionsprodukt mit der geringen Spannung h_b hat völlig andere Eigenschaften als die ursprünglichen Addenden. Zwischen beiden Extremen chemischer Verb. der Art 𝔄 u. 𝔅 sind Zwischenstadien denkbar und unter den Doppel- und Komplexsalzen bekannt. (Liebigs Ann. **345**. 155—58. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) Schmidt.

D. Vorländer u. Franz Köthner, *Pulegon und Natriummalonester*. Aus Na-Malonester und Pulegon entsteht bei Ggw. von Bzl. oder Ä. nicht wie bei anderen α,β-ungesättigten Ketonen ein Hydroresorcylsäureester, sondern das Anhydrid einer Alkylestersäure der Pulegonmalonsäure, wahrscheinlich von der Konstitution I,

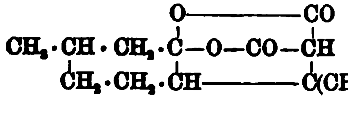
I.



II.



III.



welches sich durch Alkoholabspaltung aus dem primären Additionsprodukt, dem Pulegonmalonsäuredialkylester, bildet. Die Lage der Kohlenstoffdoppelbindung in den Anhydriden ist unbestimmt. Durch Verseifung der Ester mit Alkalilauge wird die Pulegonmalonsäure (II.) und aus dieser das Ketodilakton (III.) erhalten. Die aus letzteren mit Alkohol und H_2SO_4 dargestellten Pulegonmalonsäuredialkylester zerfallen mit absol. alkoh. Na-Alkoholat unter Lösung der Kohlenstoffdoppelbindung in

Pulegon und Na-Malonester. Die spaltende Wirkung der Alkoholats ist der kondensierenden Wirkung derselben entgegengerichtet:

Pulegon + Na-Malonester + Alkohol ⇌ Pulegonmalonester + Na-Alkoholat.

Das Mittel, in welchem sich die Rk. vollzieht, bedingt ihren Verlauf; in Ggw. von Bzl. überwiegt die Addition, in alkoh. Lsg. die Spaltung. In der Wärme wird Pulegonmalonester fast vollständig gespalten. In gleicher Weise wie Alkalien wirken auch Säuren. Die Spaltung durch Na-Alkoholat kann man sich so vorstellen, daß aus dem Pulegonmalonester und Alkoholat zuerst das Na-Salz des Esters entsteht, das dann in Ggw. von A. in Pulegon u. Na-Malonester dissociiert. Die Spaltung des Esters durch Säuren kann man durch die Annahme erklären, daß dem Pulegon im Pulegonmalonester noch ein Rest seiner ihm eigenen Verbindungsfähigkeit mit SS. verbleibt. Durch Kohlensäureabspaltung geht das Dilakton der Pulegonmalonsäure in das Anhydrid des Pulegonessigsäure (siehe nachfolgendes Referat) über.

Fügt man zu dem aus 33,6 g Malonsäurediäthylester, 150 g Bzl. und 4,7 g Na gestellten Na-Malonester 30 g Pulegon, kocht 1 Stunde und säuert nach dem Erkalten mit Essigsäure an, so erhält man durch fraktionierten Dest. des Rückstandes der Bzl.-Lsg. unter vermindertem Druck das *Anhydrid der Äthylestersäure der Pulegonmalonsäure*, $C_{15}H_{22}O_4$, als dickflüssiges Öl; Kp_{18}. 193—195°; reduziert alkal. Permanganatlsg. ziemlich rasch; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt; gibt mit 1 Mol. Brom in Chlf. ein braunes Öl. Bei der Verseifung des Esters entsteht Pulegonmalonsäure, die beim Stehen in ihr Dilakton übergeht. Bei 6—7-stündigem Erhitzen mit alkoh. NH_3 bildet sich das Anhydrid des Pulegonessigsäureamids. — Analog der Äthylverb. entsteht aus 92 g Malonsäuremethylester, 15,5 g Na, 500 g Benzol und 100 g Pulegon das *Anhydrid der Methylestersäure der Pulegonmalonsäure*, $C_{14}H_{20}O_4$. Es kristallisiert aus sd. PAe. in Nadeln vom F. 72—75°, bezw. 75—76°, ist sll. in A., Ä., Bzl., Chlf., CS_2; l. in PAe.; kaum l. in W.; $[\alpha]_D^{20} = +26,0°$ (in 98%ig. Methylalkohol); reduziert alkal. Permanganatlsg. nur langsam; entfärbt Br in Chlf. unter HBr-Entw.

Das aus 112 g Malonsäureester, 15,5 g Na, 500 g Bzl. und 100 g Pulegon erhaltene Additionsprod. wird in wss.-alkoh. Lsg. mit einer konz., wss. Lsg. von 150 g NaOH 6—7 Stunden gekocht. Durch Ausäthern der vom A. befreiten alkal. Lsg. wird ein Öl erhalten, das neben Pulegon *Menthon*, $C_{10}H_{18}O$, enthält. Durch Übersättigen der alkal. Lsg. mit HCl wird die Pulegonmalonsäure als braunes Öl ausgeschieden, das beim Erhitzen auf dem Wasserbade oder durch mehrtägiges Stehen in das *Ketodilakton der Pulegonmalonsäure* (III.) (Liebigs Ann. **304**. 21; C. **99**. I. 336) übergeht. Das Lakton kristallisiert aus A. in prismatischen Nadeln, aus PAe. in derben Prismen, F. 104°, zers. sich bei 212—214° unter CO_2-Entw.; swl. in h. W., ll. in A., Ä., CS_2, Bzl., weniger leicht in PAe.; wl. in k. Ammoniumcarbonatlsg., ziemlich leicht beim Erwärmen unter CO_2-Entw.; $[\alpha]_D^{23} = +12,9°$ (in A.); $[\alpha]_D^{20} = +13,73°$ (in Chlf.). Das in Bzl. gelöste Dilakton wird beim Kochen mit Na nicht verändert; beim Kochen mit Zinkstaub und Eg. wird es kaum angegriffen. — An Stelle des Malonsäurediäthylesters kann auch der Dimethylester zur Darst. des Dilaktons benutzt werden. — 10 g Poleiöl gaben mit 11,2 g Malonsäurediäthylester und 1,5 g Na nach dem oben beschriebenen Verf. 7,3 g Dilakton.

Bei 10-stünd. Erhitzen des Dilaktons mit absol. A. und konz. H_2SO_4 wird neben Pulegonessigsäureäthylester der *Diäthylester der Pulegonmalonsäure*, $C_{17}H_{28}O_5$, erhalten; dickes Öl, Kp_{25}. 209—210°; $[\alpha]_D^{20} = -2,66°$ (in A.); reduziert alkal. Permanganatlsg. nur langsam; wirkt auf Brom erst nach mehrtägigen Stehen; wird beim Kochen mit A. und H_2SO_4 teilweise in Pulegon und Malonester gespalten. — Aus dem Pulegonmalonsäuredilakton, wasserfreiem Methylalkohol und konz. H_2SO_4

entsteht neben Pulegonessigsäuremethylester der *Dimethylester der Pulegonmalonsäure*, $C_{15}H_{24}O_6$; kurze Kriställchen aus sd. PAe., F. 51°; Kp_{15}. 187—188°; sll. in A., Ä., Bzl., Chlf., CS_2; l. in PAe., kaum l. in W.; $[\alpha]_D^{20} = -8,74°$ (in 98%ig. Methylalkohol). Er reduziert alkal. Permanganatlsg. nur langsam und entfärbt Br in Chlf. erst nach halbtägigem Stehen. — Durch 10-stünd. Erwärmen mit einer Lsg. von 0,6 g Na in 60 ccm absol. A. auf 50° wurde der Pulegonmalonsäureäthylester (7,8 g) in Pulegon (als Nitrosopulegon nachgewiesen) u. Malonsäureäthylester (als Methylenbisdimethylhydroresorcin identifiziert) gespalten. — Die Spaltung vollzieht sich auch bei Zimmertemperatur in 14 Tagen. — Beim Erhitzen der Anhydridester oder der Pulegonmalonsäureester mit konz. NH_3 im Rohr auf 100° wird neben dem *Anhydrid des Pulegonessigsäureamids*, welches sich beim Erkalten der Lsg. in Nadeln ausscheidet, durch Fällen der Lsg. mit HCl eine *Amidsäure* unbekannter Zus. erhalten; sie ist ein amorphes Pulver, schm. bei 125° unter B. des Amidanhydrids; ist ll. in Na_2CO_3-Lsg. u. verd. HCl, l. in A., Ä., PAe., Chlf., etwas weniger in Bzl. und CS_2; kaum l. in W. — Das aus dem 2 g Ketodilakton u. der wss. Lsg. von 30 g BaOH erhaltene Ba-Salz der Pulegonmalonsäure gibt bei der Dest. Pulegon.

Pulegon (25 g) bildet bei 6-stünd. Kochen mit dem aus 19 g Cyanessigsäureäthylester und 4 g Na in 125 ccm Bzl. dargestellten Na-Salz das *Anhydrid der Pulegoncyanessigsäure*, $C_{12}H_{17}O_2 \cdot CN$; pyramidenartig abgestumpfte, sechsseitige Säulen aus absol. A., F. 75—76°; unl. in k. W., etwas l. beim Erwärmen; sll. in A., Ä., CS_2, Chlf., Bzl. und Aceton, wl. in k. PAe., leichter beim Erwärmen, unl. in h., wss. KOH, l. in alkoholhaltiger wss. KOH; zl. in w. Sodalsg.; $[\alpha]_D^{20} = 65,17°$. Es reduziert $KMnO_4$-Lsg. und entfärbt in Chlf.-Lsg. Br sofort. — Das Anhydrid (2 g) gibt bei mehrtägigem Stehen mit 20 g alkoh. konz. NH_3 und Fällen der Lsg. mit W. das *Amidanhydrid der Pulegoncyanessigsäure*, $C_{12}H_{18}N_2O$ (?); Kristalle aus absol. A., schm. oberhalb 300° unter Zers. und sublimiert in prismatischen Nadeln. Beim Schütteln des eben beschriebenen Amidanhydrids mit 10 Tln. rauchender HCl wird neben Harzen eine Verb. von der vermutlichen Zus. eines Pulegonmalonamidanhydrids erhalten, das aus seiner alkoh. Lsg. durch W. in Nadeln vom ungefähren F. 139° gefällt wird, in A. ll., in W. wl. und in w. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. l. ist und $KMnO_4$ langsam reduziert. — Das Pulegoncyanessigsäureanhydrid wird durch 25-stünd. Kochen der wss.-alkoh. Lsg. seines Na-Salzes mit 50%ig. KOH zum *Pulegonmalonsäuredilakton* verseift. — Aus Na-Äthylat (9 g Na u. 22,5 g absol. A.) und 50 g Pulegon entsteht in Bzl. bei 14-tägigem Stehen oder 4-stünd. Kochen auf dem Wasserbade ein hellgelbes, grünlich fluoreszierendes Öl von der Zus. $C_{20}H_{30}O$(?); Kp_{20}. 200—204°; $[\alpha]_D^{20} = +30,23°$ (in A.). Die gelbe Lsg. in Chlf. färbt sich mit 10%ig. Bromlsg. zunächst grünlich u. geht in eine immer dunklere Färbung über; auf weiteren Zusatz von Br wird sie dann hellgelb. Die Verb. $C_{20}H_{30}O$ ist wahrscheinlich durch Kondensation von 2 Mol. Pulegon entstanden. — Die Darst. von Ketodilaktonen aus Ringketonen gelang einigermaßen nur beim Benzalmenthon. Verss. mit Tanaceton, Dihydrocarvon, Carvon u. Kampferphoron fielen negativ aus. Aus dem Mesityloxyd (LIEBIGs Ann. **304**. 1; C. **99**. I. 336) wurde durch Anlagerung hauptsächlich Hydroresorcin erhalten; das Dilakton trat nur in sehr untergeordneter Menge auf. (LIEBIGs Ann. **345**. 158—87. Halle a/S. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

D. Vorländer, Alfred May und **Wilhelm König**, *Über Pulegonessigsäure.* Man erhitzt das Ketodilakton der Pulegonmalonsäure (s. vorstehendes Referat) bis zum Aufhören der Kohlensäureentw. und destilliert im Vakuum das *Pulegonessigsäureanhydrid* ab, das sich aus dem Destillat kristallinisch ausscheidet. Ein Teil des Destillats bleibt flüssig, durch wiederholte Dest. wird das flüssige Anhydrid in

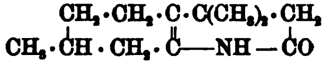
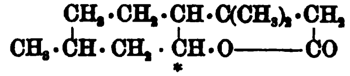
das kristallinische übergeführt. Vielleicht liegt hier der Übergang eines δ-ungesättigten Anhydrids in ein γ-ungesättigtes vor:

I. 

Das Anhydrid entsteht auch durch Kochen des Dilaktons mit Acetanhydrid. Es kristallisiert aus A. in Prismen, schm. bei 46° und sd. bei 165—167° unter 18 mm Druck; wl. in W. und NaOH, ll. in A., Ä., PAe., Chlf.; $[\alpha]_D^{20}$ = 71,13°; ist mit Wasserdampf flüchtig. Geschmolzenes Anhydrid bleibt im geschlossenen Rohr monatelang flüssig. Es reduziert $KMnO_4$ und entfärbt Brom in Chlf. sofort, gibt mit NH_3 das Amidanhydrid der Pulegonessigsäure. — Durch Verseifen von 10 g Anhydrid in 40 ccm A. mit 8 g 50%ig. KOH wird die *Pulegonessigsäure*, $C_{10}H_{17}O\cdot CH_2\cdot COOH$, erhalten; Kristalle aus Ä., F. 67—68°; ll. in A., Ä., CS_2, Bzl., Aceton und h. PAe., wl. in W. und k. PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ = —3,2°. Es geht beim Erhitzen auf 115° in das Anhydrid über. — Die Säure entsteht auch bei 6-stünd. Erhitzen des Dilaktons der Pulegonmalonsäure mit der doppelten Menge W. im Rohr auf 200° unter Kohlensäureabspaltung. — Das *Semicarbazon*, $C_{13}H_{23}O_3N_3$, kristallisiert aus A. und schm. bei 186—187° unter Zers.; ll. in Na_2CO_3, unl. in überschüssiger verd. HCl. — Der aus dem Anhydrid, Methylalkohol und konz. H_2SO_4 dargestellte *Methylester*, $C_{13}H_{22}O_3$, ist ein leicht bewegliches Öl; Kp_{24}. 155 bis 157°; $[\alpha]_D^{20}$ = —6,88° (in 98%ig. Methylalkohol). — Der analog dem Methylester gewonnene *Äthylester*, $C_{14}H_{24}O_3$, ist ein Öl vom Kp_{25}. 166,5—169°; $[\alpha]_D^{20}$ = —0,94° (in A.); bei 8-stünd. Erhitzen mit alkoh. NH_3 im Rohr geht er in das Anhydrid des Pulegonessigsäureamids über.

Das *Anhydrid des Pulegonessigsäureamids* (III.) entsteht aus dem Ketodilakton der Pulegonmalonsäure durch 8-stünd. Erhitzen mit gesättigtem alkoh. NH_3 im Rohr auf 100° oder beim Durchleiten von NH_3 durch das geschmolzene, über kleiner Flamme erhitzte Dilakton. Zweckmäßig erhält man es durch Schütteln von 5 g Pulegonessigsäureanhydrid mit 50 ccm konz., wss. NH_3. Seidenglänzende Nadeln aus sd. W. oder verd. A., F. 140—141°; ll. in A., Ä., Chlf., swl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen; swl. in verd. HCl, verd. NaOH und wss. NH_3; $[\alpha]_D^{20}$ = +65,88° (in A.). — Ähnlich wie NH_3 reagieren auch aliphatische Amine mit dem Anhydrid; eine 33%ige Äthylaminlsg. gibt eine in Nadeln kristallisierende Verb. — Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht ein braunes Pulver, das sich leicht in A., Ä., Bzl., PAe., Chlf. und Eg. und in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe löst.

Durch Eintragen von 70 g Na in die sd. Lsg. von 35 g des Ketodilaktons der Pulegonmalonsäure in 700 ccm absol. A. und Ansäuern der nach beendigter Reduktion ausgeätherten Lsg. wird das *Pulegolessigsäureanhydrid* (IV.) vom F. 33°

III.  IV. 

erhalten; Kristalle aus A.; $[\alpha]_D^{20}$ = +18,21° (in A.). — $(C_{12}H_{21}O_3)_2Ba$. In k. W. wl., reichlicher beim Erwärmen. — Die analog ausgeführte Reduktion des Pulegonessigsäureanhydrids gibt durch Ausäthern der schwefelsauren Lsg. ein Öl, aus welchem bei der fraktionierten Dest. unter vermindertem Druck neben wahrscheinlich unreinem Menthon (Kp_{22}. 135—145°) eine teilweise kristallisierende Fl. (Kp_{22}. 167—180°) gewonnen wird. Die Kristalle besitzen ähnliche Eigenschaften und die gleiche Zus. wie das oben beschriebene *Anhydrid der Pulegolessigsäure* (IV.) unterscheiden sich aber von diesem durch ihren bei 54° liegenden Schmelzpunkt. Durchsichtige Kristalle aus 30%ig. A., F. 54°, sd. zwischen 170° und 180° bei 22 mm Druck. $[\alpha]_D^{20}$ = +19,24°. — Es entstehen demnach bei den beiden Reduktions-

prozessen zwei verschiedene Pulegonessigsäureanhydride (IV.) von gleicher Zus. Da bei der Reduktion ein Kohlenstoffatom (*) asymmetrisch geworden ist, so müßten sich theoretisch zwei Stereoisomere bilden. — Die aus den Anhydriden u. Laktonen mit überschüssiger Alkalilauge erhaltenen Salze spalten beim Erwärmen oder längeren Stehen in neutraler Lsg. Alkalihydrat ab und gehen in ihre Anhydride über. Die Umwandlung ist keine vollständige, sondern es bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Anhydrid, Alkalihydrat und Alkalisalz. Durch fortgesetztes Neutralisieren des Alkalis entsteht schließlich als Endprod. das Anhydrid. Eine genaue Titration der Laktone und Anhydride ist daher schwer auszuführen. (LIEBIGs Ann. **345**. 188—205. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

D. Vorländer u. **Paul Groebel**, *Anlagerung von Malonester an Cinnamylidenaceton und Cinnamenylakrylsäureester.* Cinnamylidenaceton vereinigt sich mit Na-Malonsäureester zu einem Hydroresorcinderivat (LIEBIGs Ann. **294**. 298. 312; C. **97**. II. 585). Entsprechend der Gruppierung $\overset{4}{C}:\overset{3}{C}\cdot\overset{2}{C}:\overset{1}{C}:O$, welche das Keton aufweist, kann die Anlagerung des Esters in der 1,2-, der 1,4- oder der 3,4-Stellung erfolgen. Da die Dicarbonsäure, welche aus dem Cinnamenylhydroresorcin (I.) durch Oxydation mit Chlorkalk (VORLÄNDER, KOHLMANN, LIEBIGs Ann. **322**. 245; C. **1902**. II. 270) entsteht, mit $KMnO_4$ in Benzoesäure u. Tricarballylsäure gespalten wird, liegt in ihr die *β-Cinnamenylglutarsäure* (II.) vor, und ist die Anlagerung des Malonesters in der Stellung 1,2 erfolgt:

I. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH<\begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-CO\end{matrix}>CH_2$ II. $C_6H_5\cdot CH\vdots CH-CH<\begin{matrix}CH_2\cdot COOH\\CH_2\cdot COOH\end{matrix}$.

Da die Anlagerung des Malonesters an das Cinnamylidenaceton durch die Tendenz zur B. sechsgliedriger Ringe beeinflußt werden könnte, so haben die Vff. untersucht, ob die Anlagerung an die 1,2-Stellung auch eintritt, wenn keine Möglichkeit zur Ringschließung gegeben ist. Die Addition des Na-Malonesters an den Cinnamenylakrylsäureester, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot COOC_2H_5$, bei welchem keine Ringschließung stattfinden kann, tritt wie bei dem Keton in der α,β-Stellung ein; es entsteht β-Cinnamenylglutarsäure. Eine Anlagerung von Acetessigester an Cinnamenylakrylsäureester findet nicht statt.

Durch 4-stdg. Kochen von 16 g Malonester u. 17 g Cinnamylidenaceton (DIEHL, EINHORN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2320) mit einer Lsg. von 2 g Na in 150 ccm A. wird der entsprechende *Hydroresorcylsäureester* erhalten; Nadeln aus A.; F. 140°. — Man verseift das Na-Salz des Esters durch 35-stdg. Kochen mit der 5-fachen Menge kristallisierter Soda und der 3-fachen Menge W. oder bei Zimmertemperatur durch 10—14-tägiges Stehen mit wss.-alkoh. KOH, fällt nach dem Verdunsten des A. und Verdünnen mit W. die Hydroresorcylsäure mit verd. HCl aus und führt diese durch Kochen mit der schwach sauren Fl. in das *Cinnamenylhydroresorcin* (I.) über; Nadeln aus verd. A., F. 186° unter Rotfärbung. — Das Hydroresorcin (50 g) wird in Sodalsg. (40 g kristallisierte Na_2CO_3 und 50 ccm W.) bei 50—70° durch allmähliches Eintragen von Chlorkalkbrei oxydiert, und die Lsg. nach der Reduktion des überschüssigen Chlorkalkes und dem Ansäuern mit HCl von den Harzen abfiltriert und ausgeäthert. Die beim Verdunsten des Ä. hinterbleibende *Cinnamenylglutarsäure* (II.) scheidet sich aus h. W. ölig aus, erstarrt jedoch bald zu glänzenden Blättchen; F. 134—135°; l. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rotgelb gefärbt. Die S. entfärbt Brom sofort. — Ba-Salz. In W. wl. — Pb-Salz. In W. wl. — *Methylester*, $C_{15}H_{18}O_4$. Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 69—70°; ll. in den üblichen organ. Lösungsmitteln. — Das durch 5—6-stdg. Kochen der S. mit der 5-fachen Menge Acetanhydrid erhaltene

Cinnamenylglutarsäureanhydrid, $C_{13}H_{12}O_3$, kristallisiert aus Bzl. in Nadeln; sintert bei 135°, schm. bei 138°; ll. in A., Ä., Chlf. und h. Bzl.; unl. in k. Na_2CO_3-Lsg., wird beim Kochen mit letzterer allmählich zers. — Die aus dem Anhydrid und Anilin in Bzl. dargestellte *Cinnamenylglutaranilidsäure*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$, scheidet sich aus wss. A. in Nadeln aus, sintert bei 139°, schm. bei 142°, sll. in A., ll. in Ä. und Chlf., fast unl. in Bzl.

Der aus Cinnamenylakrylsäure (Doebner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 55; C. **1901**. I. 440), A. u. konz. H_2SO_4 erhaltene *Äthylester* stellt ein gelbes, zähflüssiges Öl dar, das sich beim Dest. im Vakuum zersetzt. — Der analog aus Methylalkohol dargestellte *Methylester* kristallisiert aus wss. A. in Blättchen; F. 71°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Nach 5-stünd. Kochen von 5 g Methylester und 4,3 Malonester mit 0,62 g Na und 15 ccm absol. A. wird die Lösung bei Zimmertemperatur 10 Tage mit überschüssiger KOH zur Verseifung des Esters hingestellt. Aus der Lsg. wird nach dem Verdunsten des A. und dem Verdünnen mit W. die Cinnamenylakrylsäure durch HCl gefällt, und durch Ausäthern des sauren Filtrats und Erhitzen des Ätherrückstandes auf 160° die *β-Cinnamenylglutarsäure* (II.) erhalten. — 20 g Cinnamenylglutarsäure werden in einer Lsg. von 60 g Kristallsoda und 300 ccm W. mit 625 ccm $KMnO_4$-Lsg. (52,7 g im l) oxydiert. Aus der von Braunstein abfiltrierten u. mit Essigsäure neutralisierten Lsg. wird die *Tricarballylsäure*, $C_6H_8O_6$, als Pb-Salz isoliert u. als Anhydridsäure u. o-Toluidsäure (Emery, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 496) identifiziert. Aus dem Filtrate des Pb-Salzes wird die *Benzoesäure* erhalten. (Liebigs Ann. **345**. 206—17. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) Schmidt.

D. Vorländer und **Hermann Staudinger**, *Cinnamylidenacetophenon und Natriummalonester*. Beim Cinnamylidenacetophenon tritt wie bei der im vorst. Ref. beschriebenen Verb. der Malonester an die *α,β*-Stelle. — Fügt man zu der Lsg. von $^1/_{10}$ At.-Gew. Na in möglichst wenig absol. A. etwas mehr als die für 1 Mol.-Gew. berechnete Menge Malonester, die in der 5-fachen Menge sorgfältig getrocknetem Ä. gelöst ist, so bildet sich eine dünne, gallertartige Suspension von Malonester, die für Anlagerungen geeigneter erscheint als das kompaktere, durch Erhitzen der Komponenten dargestellte Na-Salz. Durch Eintragen von Cinnamylidenacetophenon in diese Lsg. und Schütteln des ausgeschiedenen Salzes mit W. und HCl wird der *Cinnamylidenacetophenonmalonester*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, erhalten; Nadeln aus h. A.; F. 92—93°, ll. in Ä., Bzl., Chlf. und h. A.; fast unl. in PAe., Lg. u. W. — Durch Verseifung des Esters mit 50%ig. KOH in wss.-alkoh. Lsg. entsteht neben harzigen Prodd. die *Cinnamylidenacetophenonmalonsäure*, $C_{18}H_{16}O(COOH)_2$; Kristallpulver aus Chlf. oder Bzl.; verfilzte Nadeln aus viel h. W.; F. 163° unter Kohlensäureentw., wl. in PAe., Chlf. und Bzl. — Beim Erhitzen auf 165—170° geht die rohe Malonsäure in die *Cinnamylidenacetophenonessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2COOH$, über; kurze Nadeln aus Eg. oder h. Lg., lange, haarfeine Nadeln aus sehr verd. A., F. 125°; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und h. Eg., wl. in h. W. und Lg., fast unl. in PAe. — *Äthylester*. Nadeln aus A., F. 75—76°; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf.; wl. in W. und PAe.; l. in konz. H_2SO_4. — In sodaalkal. Lsg. wird die S. bei 5° durch Kaliumpermanganatlsg. zu Benzoesäure und *Phenacylbernsteinsäure*, $COOH \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$, oxydiert, welche durch Lösen der Benzoesäure in sd. Bzl. u. Chlf. getrennt werden. — Die *Phenacylbernsteinsäure* (Emery, J. f. pr. Chem. [2] **53**. 313; C. **96**. I. 1159) wird aus sd. Eg. oder aus Ä. + PAe. in Nadeln vom F. 160° (Emery: 156—157°) erhalten; die aus h. W. erhaltenen Kristallwarzen schm. weniger scharf bei 158 bis 160°; ll. in W. und A., fast unl. in Bzl., Chlf., PAe. — Pb-Salz. Weifs, l. in viel Essigsäure. — Emery (l. c.) erhielt durch Erhitzen der Bernsteinsäure auf 240°

im Vakuum ein Anhydrid, $C_{12}H_{10}O_4$. Die Vf. beobachteten dagegen beim Erhitzen auf 210—220° bei 20 mm Druck einen vollständigen Zerfall der S. Quantitativ entsteht das *Phenacylbernsteinsäureanhydrid*, $C_{12}H_{10}O_4$, aus der S. bei 160—170° im Vakuum bei 20 mm Druck; Nadeln aus Chlf. und h. Bzl., F. 146°; ll. in Chlf. u. h. Bzl.; wl. in PAe.; löst sich in sd. W. und A. als Phenacylbernsteinsäure.

Aus 0,2 g Na in möglichst wenig A. gelöst, einer Lsg. von 8 g Acetessigester in 80 g Ä. u. 11,5 g Cinnamylidenacetophenon wird das *Kondensationsprod.* $C_{23}H_{22}O_3$ erhalten; Nadeln aus sd. Ä. oder verd. A., F. 142—143°; l. in h. A., h. Ä., Chlf., Bzl., unl. in PAe. und W. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist orangerot gefärbt; die alkoh. Lsg. gibt keine $FeCl_3$-Rk.; durch NaOH entsteht eine intensiv gelbe Färbung. — Durch Anlagerung von Acetessigester mit einem Mol. Na in alkoh. Lsg. an Cinnamylidenacetophenon entsteht ein gelbes Harz, aus dem durch PAe. u. A. die *Verb.* $C_{20}H_{18}O$ isoliert wird. Denselben Körper erhält man durch Verseifen des Esters $C_{23}H_{22}O_3$ mit Na-Alkoholat oder wss.-alkoh. KOH; Blättchen aus A., Nadeln aus Ä.; F. 106°; in A. schwerer, in Ä. leichter l. als der Ester; wl. in PAe.; ll. in Bzl. und Chlf.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb gefärbt. (LIEBIGs Ann. **345**. 217 bis 226. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

D. Vorländer, Paul Weissheimer u. **Fritz Sponnagel**, *Sorbinsäureester und Natriummalonester*. Bei dem Sorbinsäureester tritt der Malonester abweichend von den in den vorstehenden Referaten beschriebenen Kondensationen aromatischer Verbb. an die α,δ-Stelle der Kombination C:C·C:C·CO. Das primäre Additionsprod. hat die wahrscheinliche Konstitution $CH_3 \cdot CH(CH \cdot COOC_2H_5)_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ u. die daraus entstehende *Methylheptendisäure* die Formel $CH_3 \cdot CH(CH_2 \cdot COOH) \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, da sie zu Brenzweinsäure oxydiert wird. Die neben der Brenzweinsäure erhaltene Oxalsäure ist durch Oxydation der Malonsäure entstanden. — Der *Sorbinsäureäthylester* (HOFMANN, LIEBIGs Ann. **110**. 137) ist ein dünnflüssiges Öl vom Kp_{20}. 85°, das sich entgegen der Angabe HOFMANNs (Kp. 195°) bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck zers.; es wird beim Stehen dickflüssig. — Man erwärmt die aus 0,9 g NaOH, 175 ccm Bzl. und 35 g Malonester bereiteten Na-Salzsuspensionen mit 28 g Sorbinester auf 50—60°, verseift das Reaktionsprod. in wss.-alkoh. Lsg. mit KOH und schüttelt die Lsg. nach dem Verdunsten des A. und Ansäuern mit HCl wiederholt mit Ä. und schliefslich mit Essigäther aus.

Beim Erhitzen der aus beiden Lösungsmitteln erhaltenen öligen S. auf 160° wird unter Kohlensäureentw. die *Methylheptendicarbonsäure* als zähes, braunes Öl erhalten. — Der aus der rohen Dicarbonsäure, A. u. HCl erhaltene *Ester*, $C_{12}H_{20}O_4$, ist ein obstartig riechendes Öl vom Kp_{36}. 158—160°; reduziert alkal. Permanganatlsg. sofort; entfärbt Br in Chlf. — Die durch Verseifen des Esters dargestellte Dicarbonsäure ist ein farbloses, zähfl. Öl, das an der Luft W. anzieht und sich durch Vakuumdest. nicht reinigen läfst. — 18 g rohe Dicarbonsäure wurden in einer Lsg. von 14 g Na_2CO_3 und 180 ccm W. bei 0—2° mit 44—50 g Permanganat oxydiert. Aus dem mit Essigsäure versetzten Filtrate des Mangandioxyds wurde zunächst die *Oxalsäure* als Calciumoxalat gefällt. Da das mit Na_2CO_3 neutralisierte Filtrat des Ca-Salzes mit Pb-Acetat keinen Nd. von tricarballylsaurem Pb gab, wurde der mit HCl versetzten und filtrierten Lsg. durch Ä. die *Brenzweinsäure*, $C_5H_8O_4$ (F. 109—110°), entzogen, welche nach AUWERS und MAYER (LIEBIGs Ann. **309**. 327; C. **1900**. I. 16) in das Anhydrid übergeführt und als Anilidsäure und p-Toluidsäure identifiziert wurde. (LIEBIGs Ann. **345**. 227—33. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

D. Vorländer und **Ernst Strunck**, *Einwirkung von Natriummalonester auf β,γ-ungesättigte Carbonsäureester*. Die Frage, ob aufser den α,β-ungesättigten

Säureestern auch andere, β,γ- und γ,δ-ungesättigte, bezw. carbonylfreie Verbb. mit Na-Malonester reagieren, dürfte dahin zu beantworten sein, daſs nach den bisherigen Unterss. (MICHAEL, J. f. pr. Chem. [2] **45**. 62; AUWERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2887; BISCHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2076; VORLÄNDER, LIEBIGs Ann. **294**. 298; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2053; LIEBIGs Ann. **341**. 1. Anm.; C. **1905**. II. 819) die Kohlenstoffdoppelbindung in den Substanzen ohne Carbonyl den Malonester nicht festzuhalten vermag, γ,δ-ungesättigte Ketone und Säureester mit dem Na-Malonester nicht in Rk. treten. Unsicher waren die Ergebnisse bei dem Phenylisocrotonsäureester und dem β,γ-Hydropiperinsäureester, da bei diesen die Doppelbindung sich von der β- nach der α-Stelle verschieben könnte. Während bei dem Hydropiperinsäureester nur in geringer Menge Additionsprodd. nachweisbar waren, reagiert nach den neueren Unterss. der Vff. der Phenylisocrotonsäureester glatt mit Na-Malonester. Das Additionsprod. gibt nach der Verseifung u. Kohlensäureabspaltung eine zweibasische gesättigte S., welche von der hier in Betracht kommenden Phenyläthylbernsteinsäure (THIELE, MEISENHEIMER, LIEBIGs Ann. **306**. 257; C. **99**. II. 52) und der β-Phenyladipinsäure (VOIGT, Dissert. Leipzig 1902) vollkommen verschieden ist und daher von den Vff. als β-Benzylglutarsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, betrachtet wird. Ob bei der Rk. eine Verschiebung der Kohlenstoffdoppelbindung in die α-Stelle eintritt, ist nicht entschieden, aber wahrscheinlich.

Der aus der *Phenylisocrotonsäure*, A. und HCl dargestellte *Ester*, $C_{12}H_{14}O_2$ (Kp_{15}. 155°), färbt sich beim Aufbewahren dunkelbraun; seine alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelbraun und dann auf Zusatz von W. violett. Der aus dem Ag-Salz der S. und C_2H_5J in Bzl. erhaltene Ester (Kp_{25-30}. ca. 183°) verändert sich beim Aufbewahren nicht und zeigt keine $FeCl_3$-Rk.; letztere kommt demnach dem reinen Ester nicht zu. — *Methylester*, Kp_{20}. 185°. — Man erhitzt 4—5 Stdn. ein Gemenge von Na-Malonester (1,8 g Na, 19 g Malonester), 95 ccm Bzl. und 15 g Phenylisocrotonsäureäthylester, verseift das Reaktionsprod. mit A. u. 50%ig. KOH, äthert die mit HCl versetzte Lsg. aus u. trocknet das als Ätherrückstand erhaltene Öl im Exsikkator. Der hierbei gewonnene Lack gibt beim Decken mit Bzl. die *Tricarbonsäure* $C_{13}H_{14}O_6$ als feines, fast weiſses Pulver; F. ca. 146° unter Kohlensäureentw.; ll. in W., A., Ä., Essigäther, Methylalkohol und Eg., wl. in Chlf. und CS_2, unl. in Bzl., Toluol und PAe.; wird aus der äth. Lsg. durch Bzl. als Pulver gefällt; bleibt beim Verdunsten der Lösungsmittel als Lack zurück; die wss. Lsg. reagiert sauer; alkal. Permanganatlsg. wird erst nach einiger Zeit entfärbt. — Beim Erhitzen der Tricarbonsäure auf 160° entsteht die *β-Benzylglutarsäure;* lanzettförmige Blättchen aus Wasser, F. 102°; alkal. Permanganatlsg. wird in der Kälte nicht entfärbt; bei der CO_2-Abspaltung sublimieren in geringer Menge bei 97° schm. Nadeln. Die S. ist gegen w. verd. HNO_3 ziemlich beständig, wird durch $K_2Cr_2O_7$ u. verd. H_2SO_4 zu CO_2 u. Benzoesäure oxydiert. — *Diäthylester*, $C_{16}H_{22}O_4$, Schwach gefärbtes Öl, Kp_{17}. 188—189°; entfärbt in wss., alkal. Suspension $KMnO_4$ sofort. Die von den Vff. beobachtete Grünfärbung der alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ ist auf Verunreinigungen des für die Darst. benutzten Phenylcrotonsäureesters zurückzuführen. — Das durch 3-stdg. Kochen der S. mit Acetylchlorid dargestellte *β-Benzylglutarsäureanhydrid* wird in prismatischen Kristallen erhalten, F. 85°; gibt beim Kochen mit Na_2CO_3-Lsg. die S. — Die aus dem Anhydrid und α-Naphtylamin in Bzl. gewonnene *Naphtylamidsäure* kristallisiert aus verd. A. oder Bzl. in Nadeln vom F. 154°. — Beim Erwärmen von 8 g Benzylglutarsäure mit 16 ccm konz. HNO_3 auf 60° bildet sich die *Nitrobenzylglutarsäure*, $C_{12}H_{13}O_6N$; Blättchen aus h. W., F. 163°; gibt bei der Reduktion eine bei 90° schm. S.

Um die Benzylglutarsäure auf anderem Wege zu synthetisieren, wurde die Benzoylglutarsäure (FITTIG, LIEBIGs Ann. **314**. 2; C. **1901**. I. 303) mit HJ redu-

ziert, aber ohne den gewünschten Erfolg. — Aus 75 g Phenylacetaldehyd, 25 g Malonsäure und 25 g Pyridin wurde nach 3-stdg. Kochen und Ansäuern mit H_2SO_4 ein Gemisch von α,β- und β,γ-Phenylcrotonsäure erhalten. Die β,γ-S. scheint aus der bei der Rk. zunächst gebildeten α,β-S. zu entstehen. — Bei der Verwendung von Eg. statt Pyridin bildet sich nur die β,γ-S. — Das aus 25 g Phenylacetaldehyd, 68 g Malonester und 7½ g Diäthylamin gewonnene Reaktionsprod. gab nach der Verseifung und Kohlensäureabspaltung ein Gemenge von *Benzylglutarsäure* und Phenyl-β,γ-crotonsäure, aus welchem erstere nach der Oxydation durch $KMnO_4$ rein erhalten wurde.

Der aus dem Ag-Salz der *β,γ-Hydropiperinsäure* u. C_2H_5J in Ggw. von wenig absol. A. dargestellte *Ester* $C_{14}H_{16}O_4$ ist ein dickes Öl vom Kp_{45}. 230°. — Kocht man den Ester mit Malonester und Na in Bzl. und verseift das Reaktionsprod. in der üblichen Weise, so fällt beim Ansäuern der Lsg. die *β,γ-Hydropiperinsäure*, $C_{12}H_{12}O_4$, aus. Durch Ausäthern ihres Filtrates u. Erhitzen des Ätherrückstandes auf 140—160° wird eine S. erhalten, die aus W. in langgestreckten Blättchen kristallisiert und ziemlich übereinstimmend mit der aus Na-Malonester u. α,β-Hydropiperinsäureester dargestellten Dicarbonsäure (s. u.) bei 123° schm. Es hat also in geringem Maße eine Anlagerung des Na-Malonesters stattgefunden. — *α,β-Hydropiperinsäureester*, $C_{14}H_{16}O_4$, Kp_{30}. 235—240°. — Das aus diesem Ester u. Na-Malonester erhaltene Reaktionsprod. gibt nach der Verseifung die *Tricarbonsäure* $C_{15}H_{16}O_8$ als gelbweiße, feste M., die nicht umkristallisiert werden kann. Durch Erhitzen auf 165° wird sie unter CO_2-Entw. in die *Dicarbonsäure* von der wahrscheinlichen Zus. $CH_2 : O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot COOH)_2$ übergeführt; rhombische Blättchen aus Bzl. und Chlf.; glänzende Blättchen aus h. W., F. 125°; ll. in A., Ä., h. Chlf., Bzl. und W., wl. in k. W. und in PAe. — Ein ähnliches Verhältnis zwischen β,γ- und α,β-ungesättigten Ester ergab die Einw. von Na-Acetessigester. (LIEBIGS Ann. **345**. 233—50. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Heinrich Haensel, *Ätherische Öle. Edeltannenöl* aus Niederösterreich ist in Bezug auf die D. dem Tiroler Destillate fast gleich, unterscheidet sich von diesem aber durch geringeres Drehungsvermögen und geringeren Estergehalt; beobachtet wurde D^{15}. 0,8761—0,8776, α_D^{15} = —35,99° bis —37,14°, Estergehalt (Bornylacetat) 4,46—5,22%. — Die von den Samen befreiten, getrockneten *Hagebutten* geben in einer Ausbeute von 0,038% ein orangefarbiges, flüssiges, stark nach den Früchten riechendes und sauer reagierendes äth. Öl; D^{20}. 0,907 35, α_D^{19} = +0,40° (10%ige benzolische Lsg.), SZ. 22,1. Das Öl ist aldehydhaltig und scheidet beim Lösen in absol. A. ein Stearopten ab. — Im Garten gezogene, getrocknete *Garten-* oder *Weinraute* liefert 0,135% eines dunkelbraunen, sehr stark sauer reagierenden, äth. Öles; rektifiziert ist es schwach grüngelb und hat D^{20}. 0,8487, α_D^{20} = +0,64°, EZ. 119, nach der Acetylierung 157. Beim Schütteln mit $NaHSO_3$-Lsg. scheidet es keine Doppelverb. ab. (Geschäftsbericht. März 1906. Pirna.) HELLE.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle. Cedernöl aus Haiti.* Ausbeute 4,33%. Citronengelb, im Geruche dem gewöhnlichen Cedernöl gleichend; D^{15}. 0,9612, α_D = —14° 58′, SZ. 2,7, EZ. 5,0, nach der Acetylierung 64. — *Fenchelöl* enthält außer den bereits darin nachgewiesenen Terpenen Pinen und Dipenten auch *Kampfen* u. *Phellandren*, jedoch, entgegen den Angaben TARDYS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 660; C. **97**. II. 422), kein Cymol. — Aus steiermärkischem Material selbst dest. *Latschenkieferöl* (Ausbeute 0,41%) hatte D^{15}. 0,8685, α_D = —11° 3′, SZ. 1,4, EZ. 16,8 = 5,9% Bornylacetat, und ging zwischen 170 und 203° zu 67% über; aus gleicher Quelle stammendes *Edeltannennadelöl* (Ausbeute 0,56%) hatte D^{15}. 0,8852, α_D = —34° 55′, SZ. 0,9, EZ. 17,5 = 6,1% Bornylacetat, und destillierte

zwischen 162 und 185° zu 55 % über. Zwei angeblich aus den Nadeln von Pinus Laricio Poiret gewonnene *Schwarzkiefernadelöle* zeigten D^{15}. 0,8646, $\alpha_D = +8° 17'$, EZ. 2,9, resp. D^{15}. 0,8701, $\alpha_D = +3° 29'$, EZ. 9,8. — Im *Lorbeerblätteröl* sind neben den schon darin aufgefundenen Bestandteilen *Linalool* und *Eugenolmethyläther* nachgewiesen worden. — Aus der Wurzelrinde von Sassafras officinalis Nees dest. *Sassafrasöl* (Ausbeute 3,25 %) war hellgelb, hatte D^{15}. 1,075, $\alpha_D = +2° 14'$, EZ. 1,9 und löste sich in 1—2 Vol. 90 %ig. Alkohol. — *Solidagoöl* (*Oil of Golden Rod*) ist blafsgelb und riecht angenehm erfrischend; D^{15}. 0,8904, $\alpha_D = +15° 34'$, EZ. 34,2, nach der Acetylierung 59,9. Die Ester des Öles bestehen wahrscheinlich gröfstenteils aus Bornylacetat. — *Öl von Solidago nemoralis.* Hellolivgrün, von eigenartigem, an Cypressenöl erinnerndem Geruch; D^{15}. 0,8799, $\alpha_D = -23° 10'$, EZ. 14,4, nach der Acetylierung 38,2. — Für *indisches Terpentinöl* aus dem Harzbalsam von Pinus longifolia Roxb. wurde ermittelt D^{15}. 0,8734, $\alpha_D = +3° 13'$. SZ. 1,9, EZ. 1,3, l. in 7,5 Vol. 90 %ig. A.

Wird *Moschus* mit Ä. extrahiert und das erhaltene Extrakt mit Wasserdampf ausdestilliert, so erhält man in schwankender Ausbeute ein, freie Fettsäuren und verseifbare Bestandteile enthaltendes äth. Öl; nach Entfernung dieser durch Erwärmen mit alkoh. KOH läfst sich aus dem Öl durch fraktionierte Dest. ein *Keton* $C_{15}H_{28}O$ oder $C_{16}H_{30}O$ gewinnen, Kp_{752}. 327—330°, Kp_2. 142—143°, D^{15}. 0,9268, $\alpha_D = -10° 6'$, $n_D^{25} = 1,479 00$; *Semicarbazon*, F. 133—134°, das der alleinige Träger des Moschusgeruches ist und den Namen *Muskon* erhalten hat. (Geschäftsbericht. April 1906. Miltitz bei Leipzig.) HELLE.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1298; C. **1902**. I. 1167.) Das *β-Bilirubin*, welches durch Fällen der Chloroformmutterlaugen des Rohbilirubins mit A. erhalten wurde, ist keine einheitliche Verb.; es enthält einen Cl-haltigen Körper, der während der Extraktion der Gallensteine durch Einw. des Chlf. auf Bilirubin entsteht und das Cl leicht abgibt. — Durch Extraktion der mit Äther, Wasser und Essigsäure vorbehandelten Gallensteine wurde mittels kalten Alkohols ein grünschwarzer Farbstoff erhalten, der bei ca. 60° schm., bei höherer Temperatur stark aufschäumte und durch HNO_3 teilweise zerstört wurde. Seine Eigenschaften erinnern an das Bilifuscin, resp. Biliprasin STÄDELERS. — Das *Bilirubin* kristallisiert aus h. Dimethylanilin in rhombischen Säulen oder Kegelform; weniger geeignete Lösungsmittel sind Benzoesäureäthylester u. -isoamylester. — Das Bilirubin kommt in mehreren Modifikationen vor; beim Liegen polymerisiert es sich; die polymere Modifikation geht beim Umkristallisieren aus Dimethylanilin in die in Chlf. leichter lösliche, kristallinische über. — Durch Chlf. entsteht aus Bilirubin ein grüner, in Eg. l. Farbstoff. — Bei der Aufarbeitung der Gallensteine ist statt HCl eine 10 %ig. Essigsäure zu verwenden; die mit Ä., W. und Essigsäure behandelten Gallensteine geben zunächst an k. A. einen grünen Farbstoff u. dann an w. Eg. das *Choleprasin* ab. Letzteres, ebenfalls ein grüner Farbstoff, unterscheidet sich von den bisher bekannten Gallenfarbstoffen durch seinen Schwefelgehalt; es ist in A. unl., in sd. Eg. und in NH_3 l.; der Rückstand seiner NH_3-Lsg. ist l. in W.; diese Lsg. wird $AgNO_3$, $HgCl_2$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$ u. Pb-Acetat gefällt; gibt bei der Dest. mit Zn-Staub die Pyrrolrk. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 294—326. Stuttgart. Chem. Lab. der tierärztlichen Hochschule.) SCHMIDT.

P. Friedländer, *Über schwefelhaltige Analoga der Indigogruppe.* Als Ursache der Färbung des Indigblaues darf man gegenwärtig nach den Erfahrungen an Chinonen und ungesättigten Diketonen, unter Zugrundelegung der BAEYERschen Formel, den Atomkomplex ${}^{CO}_{}{>}C : C{<}^{CO}_{}$ betrachten, an welchem die Imido-

gruppen nur eine auxochrome Rolle spielen. Es liefs sich daher erwarten, dafs man zu gefärbten Strukturanalogen auch komme, wenn man die Imidogruppen durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt. Diese Erwartung wurde bestätigt durch das Derivat I., welches von Friedländer und Neudoerfer (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1077; 32. 1837; C. 97. II. 118; 99. II. 306) aus Ketocumaran dargestellt wurde, dem N-haltigen Indigo an Beständigkeit jedoch wesentlich nachsteht. — Zum S-haltigen Analogon des Indigblaues gelangte Vf. zuerst auf folgendem Wege: Er stellte aus diazotierter Anthranilsäure, Rhodankalium und Rhodankupfer *o-Rhodanbenzoesäure* (F. 154—155°) her, führte diese mit Schwefelnatrium in *Thiosalicylsäure*, $C_6H_4(SH)\cdot CO_2H$, über und liefs auf diese oder ihren durch Dampfdest. leicht zu reinigenden Methylester bei Ggw. von Alkali Chloressigsäure einwirken, wobei leicht u. quantitativ *Phenylthioglykol-o-carbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H)\cdot SCH_2CO_2H$ (F. 213°), resp. ihr *Monomethylester*, $C_6H_4(CO_2CH_3)\cdot SCH_2CO_2H$ (F. 151°; *Dimethylester*, F. 52°), entsteht. Durch Einw. von Alkalien tritt bei allen drei Verbb. unter Abspaltung von W., resp. Methylalkohol leicht Ringschlufs ein unter B. der *Säure* $C_9H_6O_3S$ (*Thioindoxylcarbonsäure*) II., resp. ihres alkalilöslichen, schwer verseifbaren Methylesters. Die S. verliert beim Freimachen aus ihren Salzen in der Hitze leicht CO_2 und liefert die *Verb.* C_8H_6OS (*Thioindoxyl*) III., die durch Wasserdampfdest. in Form farbloser, α-naphtolähnlich riechender Nadeln vom F. 71° erhalten wird. Diese Verb. färbt sich schon an der Luft, schneller bei Ggw. von Alkali rot, und auf Zusatz von Ferricyankalium zu ihrer Lsg. in verd. NaOH scheidet sich sofort der rote *Farbstoff* $C_{16}H_8O_2S_2$ (IV.), *Thioindigo*, *Thionaphtenindigo*, das S-haltige

II. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\cdot OH\\ \\ S\end{matrix}\right\rangle C\cdot CO_2H$ III. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\cdot OH\\ \\ S\end{matrix}\right\rangle CH$

I. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}>C : C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}>C_6H_4$

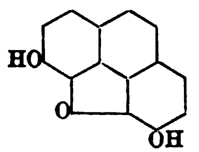
IV. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C : C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C_6H_4$

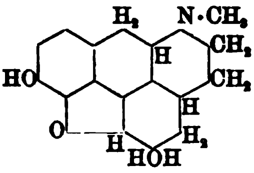
Analogon des Indigblaues, ab. Braunrote, bronceglänzende Nädelchen (aus Xylol), swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, die Lsg. in Chlf. ist blaustichig rot, zeigt gelbrote Fluoreszenz und ein charakteristisches Absorptionsspektrum; die Nuance des Farbstoffs ist auffallend wenig verschieden von der des O-haltigen Analogons aus Ketocumaran. Ist bei höherer Temperatur beständiger als Indigblau, sublimiert leicht in Nadeln, destilliert in kleinen Mengen fast ohne Zers., ist indifferent gegen SS. und Alkalien, wird erst von rauchender H_2SO_4 in rote, wasserlösliche Sulfosäuren umgewandelt, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv blauer Farbe; widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel als Indigblau; alkal. Reduktionsmittel erzeugen ein alkalilösliches Reduktionsprod., dessen Lsg. sich an der Luft mit einer roten Blume bedeckt und zum Färben von Textilfasern benutzt werden kann (vgl. Wirther, S. 1353). Die Färbungen übertreffen die des Indigos an Lichtechtheit und Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel.

Ähnliche Analogien zeigt das *Thioindoxyl* mit Indoxyl, leichte Oxydationsfähigkeit zum Farbstoff, Vereinigung mit aromatischen Aldehyden, Ketonen und Diketonen zu *Thioindogeniden*, mit Isatin zu Thioindirubin, mit Benzaldehyd und substit. Benzaldehyden zu schön kristallisierenden, meist gelb gefärbten, den von Friedländer u. Neudörfer (a. a. O.) irrtümlich als Flavonderivat beschriebenen Körpern ähnlichen Verbb. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C : CH\cdot C_6H_4R$. Thioindoxyl zeigt auch als *α-Oxythionaphten* Parallelismus mit α-Naphtol (Flüchtigkeit mit Wasserdampf, Geruch, Verhalten bei höherer Temperatur, Übergang mit sauren Oxydationsmitteln in ein schwach gefärbtes Diderivat, B. von Azofarbstoffen mit ähnlicher Nuance wie α-Naphtol-o-azofarbstoffe). — *Thioindoxylcarbonsäure* teilt mit Indoxylcarbonsäure leichte Abspaltbarkeit von CO_2 und Schwerverseifbarkeit des Esters.

Zur Synthese von *Arylthioglykolsäuren* vereinigte Vf. mit **A. Chwala** Diazoverbb. mit *Thiolessigsäure;* es entstanden gut charakterisierte, schwerl. Substanzen, z. B. aus o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid eine schön kristallisierende *Verb.* $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot S \cdot COCH_3$. Die Zers. dieser Verbb. konnte jedoch nicht einheitlich geleitet werden; nur beim Erwärmen mit Thioessigsäure entstanden ziemlich glatt verschieden hoch *acetylierte Phenylhydrazine* (aus $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot S \cdot COCH_3$ Diacetyl- und Triacetylnitrophenylhydrazin). — Aus aromat. *Diazoverbb.* und *Thioglykolsäure* entstehen leicht und quantitativ Verbb. der Zus. $R \cdot N_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, die sich ohne Zers. umkristallisieren lassen, gut charakterisierte u. trocken haltbare Salze liefern. Bei höherer Temperatur zers. sie sich jedoch unter N-Entw. in die entsprechenden Arylthioglykolsäuren. — Eine weitere Darst. der Arylthioglykolsäuren besteht in der Umsetzung von reaktionsfähigen Nitro- u. Halogengruppen mit Thioglykolsäure bei Ggw. von Alkalien oder alkal. wirkenden Salzen. So entsteht aus Dinitrochlorbenzol und Thioglykolsäure schon bei Ggw. von Natriumacetat in alkoh. Lsg. *Dinitrophenylthioglykolsäure,* $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; lange, gelbliche Nadeln, F. 167 bis 168°; aus o-Nitrochlorbenzol oder o-Dinitrobenzol, Thioglykolsäure und Kali resultiert *o-Nitrophenylthioglykolsäure,* $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, geht bei Reduktion in saurer Lsg. in das innere Anhydrid $C_6H_4 <\begin{matrix} S - CH_2 \\ NH \cdot CO \end{matrix}$ über. — *Thioglykolsäure* erhält man fast quantitativ (außer nach HOLMBERG, J. f. pr. Chem. [2] **71**. 264; C. **1905**. I. 1228 und KLASON und CARLSON, S. 1089), wenn man die durch Umsetzung von chloressigsaurem Na und Na_2S_2 glatt entstehende Dithioglykolsäure, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CO_2H$, ohne sie zu isolieren, mit S. und Zinkstaub behandelt und aus neutraler Lsg. mit NaCl abscheidet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1060—66. 24/3. [26/2.*] Wien. Chem. Lab. des Technol. Gewerbemuseums.) BLOCH.

R. Pschorr, *Über die Konstitution des Morphins.* Vf. gibt einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Morphinforschung u. faßt die Resultate seiner bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet wie folgt zusammen. 1. Das Morphin ist ein Derivat des 3,6-Dioxyphenanthrylenoxyds (I.). 2. An dieses Ringsystem ist der zweiwertige Komplex $—CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)—$ ringförmig angegliedert. 3. Der Phenanthrenkern ist im Morphin hexahydriert, das alkoh. Hydroxyl, sowie der N-haltige

I. 

II. 

Ring gehören dem hydrierten Teil des Phenanthrenkernes an. 4. Die Analogie mit der Konstitution des Papaverins nach GOLDSCHMIDT macht es wahrscheinlich, daß auch im Morphin der N-haltige Ring sich in ähnlicher Stellung (II.) befindet, doch sind andere Stellungen noch nicht ausgeschlossen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 74—79. [1/3.*] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Paul Becquerel, *Einwirkung der Kohlensäure auf das latente Leben einiger getrockneter Samen.* Vf. hat die Verss. von GIGLIOLI u. ROMANES mit geschälten oder perforierten Samen wiederholt, um sicher zu sein, daß eine Berührung zwischen

dem nicht atembaren Gas (CO_2) u. dem Embryo erfolgt. Ein Teil der zur Unters. verwendeten Samen wurde $^1/_4$ Stunde in W. gelegt, ein anderer Teil war im Laufe eines Jahres an der Luft trocken geworden, ein dritter Teil im Vakuum bei 45° einen Monat lang über Baryt getrocknet worden. Nachdem diese Samen 11 Monate in einer trockenen CO_2-Atmosphäre gelegen hatten, stellte sich bei den nun folgenden Keimverss. heraus, dafs der erste Teil der Samen völlig abgetötet war, während vom zweiten Teil die Mehrzahl der Samen, vom dritten Teil sämtliche Samen keimfähig geblieben waren. Da nach früheren Verss. des Vfs. der Embryo der Samen stark porös ist, so kann kein Zweifel darüber bestehen, dafs die CO_2 in das Innere des Embryo eingedrungen war. Es fragt sich nun, ob die CO_2 durch die Verbindungswege des Protoplasmas in das Innere der Zellen dringen konnte. Wäre es so, so würde dies der erste Fall von unterbrochenem Leben sein. Die scheinbaren Widersprüche zwischen den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit und den Resultaten anderer Forscher dürften darauf zurückzuführen sein, dafs bisher nicht mit völlig getrockneten Samen und absolut trockener CO_2 gearbeitet worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 843—45. [2/4.*].) DÜSTERBEHN.

Guido Piccinini, *Ammoniak in der Expirationsluft und im Blute.* Die Unterss. an Hunden und an Kaninchen zeigen, dafs die (durch Trachealkanüle entnommene) Ausatmungsluft n. stets in ganz geringen Mengen NH_3 enthält, und dafs diese Menge gleich bleibt oder steigt — wenn sie auch Teile eines mg nicht übersteigt — bei rektaler oder intravenöser Einführung von Ammoniak oder seiner Salze in den Organismus. Die entgegengesetzten Angaben früherer Autoren sind auf ungeeignete Methodik zurückzuführen. In der Urämie ist die NH_3-Menge der Ausatmungsluft bedeutend erhöht. — Bei der NH_3-Best. im Blute erwies sich als vorteilhaft, um die Dest. des NH_3 möglichst vollständig zu machen, einen Luftstrom durch die Blutprobe zu leiten. Unter dieser Versuchsanordnung (bei 40—41° und 18—20 mm) fand Vf. 0,6—0,7—0,8°/₀ NH_3. (Arch. d. Farmacol. sperim. **5**. 36—54. Jan.-Febr. 1906. [Oktbr. 1905.] Bologna. Inst. di Farmacologia della R. Univ.) RONA.

Eduardo Filippi, *Über die Wirkung des Bariumchlorids auf das Herz.* Das Bariumchlorid ist ein Herzmuskelgift. Ein Vergleich zwischen der Wrkg. des $BaCl_2$ u. der von Digitalis ist nicht berechtigt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **5**. 103 bis 122. März. Florenz. Lab. di Materia Medica del R. Ist. di Studi Super.) RONA.

Astenore Bertozzi, *Vergleichende Versuche über die Giftigkeit des Methylatropiniumbromids, des Homatropinbromhydrats, des Eumydrins und des neutralen Atropinsulfats.* Die tödliche Dosis für 1 kg Kaninchen bei intravenöser Einführung beträgt für Methylatropiniumbromid 0,0296 g, für Homatropinbromhydrat 0,1387 g, für Eumydrin 0,0211 g, für Atropinsulfat 0,1687 g. Die Giftigkeit des neutralen Atropinsulfats, des Homatropinbromhydrats, des Methylatropiniumbromids, des Eumidrins verhält sich wie 1 : 1,21 : 5,69 : 7,99. Bei subkutaner Einführung des Giftes sind in der Giftwrkg. ähnliche Verhältnisse gefunden worden. (Arch. d. Farmacol. sperim. **5**. 123—33. März. Lab. di Materia Medica del R. Ist. di Studi Super.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Riccardo Bianchini, *Über die Feuchtigkeit verschiedener Mauerarten. Experimentelle Untersuchungen.* Vf. führte die Best. der Feuchtigkeit nach der Methode von PAGLIANI (Best. des Gewichtsverlustes nach Ausziehen des W. mit absol. A.), diejenige des Hydratwassers nach dem Verf. von GLÄSSGEN aus. Der Trocknungs-

vorgang in verschiedenen Schichten einer frisch aufgerichteten Backsteinmauer verlief mit einer gewissen Regelmäſsigkeit; von 15 cm Tiefe an war die Feuchtigkeitskurve eine regelmäſsige, u. somit nennt Vf. diese Kurve die „charakteristische Kurve der Mauerfeuchtigkeit“. Die Beschaffenheit des Materials einer Mauer übt nur eine bestimmte Zeitlang einen Einfluſs auf den Raum aus, u. zwar so lange, bis die Mauer den „eigenen Feuchtigkeitsgrad“ erreicht hat. Unter letzterem versteht Vf. die bei jedem Mauertypus vorhandene minimale Feuchtigkeit.

Will man ein genaues Urteil über die Bewohnbarkeit eines Hauses haben, so muſs man, auch wenn andere Verss. ein positives Ergebnis geliefert haben, zur direkten Best. der Mauerfeuchtigkeit schreiten. Das Ausziehen der Proben muſs mehrmals wiederholt werden, und zwar möglichst in mehr als 10 cm von der Oberfläche entfernt liegenden Tiefen. Überdies werden die Proben stets unter möglichst gleichen Verhältnissen in Bezug zur Mauer, dagegen mit einem Abstand von verschiedenen Tagen u. unter stark verschiedenen atmosphärischen Verhältnissen herausgenommen. Zur Beurteilung der Feuchtigkeit einer Mauer kommt es nicht darauf an, ob die Probe aus reinem Mörtel, nur aus Backsteinen oder aus gemischtem Material besteht; die Hauptsache dabei ist, daſs man bei Wiederholung des Vers. zur Feststellung eines definitiven Faktums immer in derselben Weise bezüglich Technik und Wahl der für die Mauer in Betracht kommenden Verhältnisse vorgeht.

Die Mauer aus gelochten Backsteinen bietet, was schnelle Austrocknung anlangt, die meisten Vorteile. Abgesehen von sehr kleinen Unterschieden hatten jedoch alle anderen der Unters. unterworfen gewesenen Mauerarten das gleiche Feuchtigkeitsvermögen. Will man das Trocknen einer Mauer erleichtern, so muſs man sie mehrere Monate lang ohne jeden Bewurf lassen u. sie reichlicher Lüftung aussetzen. Das künstliche Austrocknen (mit CO_2) ist nur wenig ratsam u. soll nur ausnahmsweise und auch nur dann angewandt werden, wenn die Mauer relativ dünn ist. (Arch. f. Hyg. **55**. 206—24. Turin. Hyg. Inst. Univ.) PROSKAUER.

J. Bronn, *Einige neue Arbeiten über die Anwendung und den Ersatz von bleihaltigen Farben und Präparaten.* Vf. schildert die Anstrengungen, welche gemacht werden, um Verbesserungen in der Anwendungsweise oder erfolgreichen Ersatz von Bleipräparaten zu erzielen. Er beschreibt einen App. zum Emaillieren von Guſseisenwaren (nach DORMOY), Arbeiten über den Einfluſs der Zus. der bleihaltigen Emaillen auf deren Löslichkeit, bezw. Giftigkeit, Salze, welche ungiftige Bleiglasuren für Steingut ergeben, Verss., in Glasflüssen den Bleigehalt durch Zusatz von anderen schweren Metallen (Zn, Bi) zu verringern oder gänzlich zu eliminieren (Erfolg negativ), Einrichtungen zur Herst. bleihaltiger Fritten, Ölfarbenanstriche u. Verss. zum Ersatz von Bleiweiſs durch Zinkweiſs, Erfahrungen aus der Praxis der Anstreicher, Zinkweiſsdichtungen der Flanschen an Dampfleitungen und Unterss. zur Rostschutzfrage, worüber Interessenten auf das Original verwiesen seien. (Die Chem. Ind. **29**. 105—12. 1/3. 140—43. 15/3. Berlin-Wilmersdorf.) BLOCH.

A. Bloch, *Einige Bemerkungen über die Herstellung und Zusammensetzung des Teou-Fou (chinesischer Bohnenkäse aus Soja hispida).* Vf. beschreibt zunächst die in China übliche Art der Herst. des Teou-Fou genannten Nahrungsmittels. Am Vorabend eingeweichte Bohnen von Soja hispida werden unter W. vermahlen, der Bohnenkuchen wird abgepreſst, die Fl. zum Sieden erhitzt, durch eine Koagulierungsfl. langsam zum Gerinnen gebracht, die koagulierte M. durch ein Sieb abgetrennt und mehr oder weniger stark abgepreſst, bezw. später getrocknet. Die nähere Unters. dieses Bohnenkäses, des Bohnenkuchens und der Koagulierungsfl. ergab folgendes. Der Bohnenkäse (Teou-Fou) ist geruch- und geschmacklos — wenn er nicht angebrannt ist — und ist frei von Stärke und Glucose. Er enthielt

83,85 % W. und hinterließ bei 140° 16,15 % Rückstand, bestehend aus 0,57 % Asche, 4,33 % Fett und 11,25 % Eiweißstoffen. N-Gehalt des Rückstandes 8,03 %, des Käses selbst 1,296 %. Der Bohnenkuchen (Teou-Fou-Tcha) stellte eine weißlich-graue, krümelige, geruch- und geschmacklose M. dar, enthielt 88,75 % W. und lieferte 11,25 % Rückstand, bestehend aus 0,36 % Asche, 0,04 % Fett und 10,85 % verschiedener Substanzen. N-Gehalt dieses Rückstandes 2,21 %, des Bohnenkuchens 0,248 %, der Sojabohne 4,85 %. Die Koagulierungsfl. ist eine gesättigte, bezw. mit der 4—5-fachen Menge W. verd. Seesalzlsg., enthaltend 29,21 % $MgCl_2$, 1,12 % $MgSO_4$ und 6,24 % Na_2SO_4 (gesättigt), bezw. 4,47 % $MgCl_2$ (verd.).

Am geeignetsten zur Koagulierung des Bohnenauszuges ist eine 5—8 %ige $MgCl_2$-Lsg. Wünschenswert wäre eine nähere Unters. des Sojaöles und der Sojabohne. Das Sojaöl soll in Mengen von 10 g abführend wirken, was im Widerspruch steht mit der Menge, welche tagtäglich von den Chinesen in Form von Teou-Fou genossen wird. Die Sojabohne soll 6 % Stärke enthalten, während Vf. in der Bohnenbrühe nur ganz geringe Mengen von Stärke nachweisen konnte. — Nach Ansicht des Vfs. hat der Teou-Fou als Nahrungsmittel für die indochinesischen Truppen eine Bedeutung. (Bull. des Sciences Pharmacol. **13**. 138—43. März.) DÜSTERBEHN.

Hermann Matthes, *Über Protoid.* Das von der Firma SCHUBERT & WOLF, Großzschachwitz b. Dresden, als Bindemittel bei der Wurstfabrikation angepriesene Proteïd, ein gelblichweißes, feines Pulver, enthielt 9,42 % W., 84,78 % Eiweiß und beträchtliche Mengen von Stärke und Kleberzellen. Durch eine Best. des Wassergehaltes in Verbindung mit einem mkr. Nachweis der Stärke läßt sich der Nachweis, daß dieses Wurstbindemittel verwendet worden ist, mit Erfolg führen. (Apoth.-Ztg. **21**. 278. 7/4. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie.) DÜSTERBEHN.

Prescher, *Eierersatz.* Eipulver des Handels enthalten öfters mehr Verfälschung als Eigelb selbst, wie Unterss. von Ovumin, Ovon und Pacific (Arnoste) ergeben. Als neuestes Ersatzmittel für Eier wird nun Seife verwendet, so bei Zwiebackextrakt. (Pharm. Centr.-H. **47**. 282—83. 5/4. GOCH.) POHL.

Medizinische Chemie.

F. Rosenberger, *Über die Harnsäure- und Xanthinbasenausscheidung während der Behandlung zweier Leukämiker und eines Falles von Pseudoleukämie mit Röntgenstrahlen.* Die Behandlung mit Röntgenstrahlen änderte bei Leukämikern die Menge der abgeschiedenen Harnsäure; ein Einfluß dieser Behandlung in der erwähnten Richtung war bei anderen Kranken noch nicht beobachtet. Im Anfang steigerte die Bestrahlung bei leistungsfähigen Leukämikern die ausgeschiedene Harnsäuremenge. Abnahme der ausgeschiedenen Harnsäure während der Behandlung hält Vf. prognostisch für günstig; bei Verschlimmerung steigt der Harnsäurewert wieder.

Die Ausscheidung der Xanthinbasen stieg während der Bestrahlung und Nachwrkg. derselben. — Bei der Pseudoleukämie (Anämia splenica) scheinen die Röntgenstrahlen nicht ohne Einfluß auf die Milz zu sein. Auf die Harnsäureausscheidung sind die Bestrahlungen ohne deutliche Wrkg. (Münch. med. Wchschr. **53**. 209—12. 30/1. Würzburg. Lab. d. Med. Univ.-Klinik.) PROSKAUER.

Zweifel, *Das Gift der Eklampsie und die Konsequenzen für die Behandlung.* Bei eklamptischen Frauen fand sich der Harnstoff im Verhältnis zum Gesamt-N herabgesetzt; der Harnstoff-N schwankte zwischen 27—70 % des gesamten N. Eine solche Minderung des Harnstoffprozents ist der Ausdruck einer mangelhaften Oxy-

dation des Eiweißes. Die Analysen sämtlicher N-haltigen Prodd. des Harns Eklamptischer zeigten weiter eine erhebliche Vermehrung des NH_3, eine starke Herabsetzung der volloxydierten Sulfate und eine Erhöhung der minder oxydierten Sulfate. Mithin erwiesen auch die H_2SO_4-Bestst., daß eine mangelhafte Oxydation des Eiweißes im Körper bestehe. Diese kann nach den Unterss. von HOPPE-SEYLER auch durch den Nachweis von Fleischmilchsäure angenommen werden. In der Tat wurde diese S. im Urin eklamptischer Frauen in 18 nacheinander untersuchten Fällen regelmäßig gefunden. Vf. bezeichnet die *Fleischmilchsäure als Gift der Eklampsie.* Der Beweis dieser Ansicht wurde durch Unters. des Blutes bei Kindern von eklamptischen u. nicht eklamptischen Frauen zu erbringen versucht.

Vf. hält das V. von Fleischmilchsäure im Urin der Menschen und Tiere stets für pathologisch und zieht aus seinen Unterss. Schlüsse für die Behandlung der Eklampsie. (Münch. med. Wchschr. **53**. 297—99. 13/2. Leipzig.) PROSKAUER.

Georg Lockemann, *Über den Nachweis von Fleischmilchsäure in Blut, Urin und Cerebrospinalflüssigkeit eklamptischer Frauen.* Die Unters. von Cerebrospinalfl. geschah in Gemeinschaft mit **H. Füth** (s. S. 1452). Nach Skizzierung der Untersuchungsmethoden führt Vf. die einzelnen Fälle an. Der Milchsäuregehalt des Nabelschnurblutes (0,25 °/₀₀) war ca. 10-mal so groß, als der des $^1/_2$ Stunde später gewonnenen Aderlaßblutes (0,02 °/₀₀). Nach 12 Stdn. war der Milchsäuregehalt des Blutes bei Fortdauer der Krampfanfälle bis zum 14. Anfalle bedeutend gestiegen (auf 0,53 °/₀₀). Besonders bemerkenswert war der hohe Milchsäuregehalt der Cerebrospinalfl., die ca. doppelt soviel Milchsäure enthielt, als das 4 Stdn. später gewonnene Aderlaßblut, nämlich 1,06 °/₀₀. Der Milchsäuregehalt des Urins stieg gleichfalls bei Fortdauer der Anfälle, war aber am 4. Tage völlig verschwunden, während sich dann Kristalle gewinnen ließen, deren Form die Ggw. einer anderen S. von noch unbekannter Konstitution verriet. (Münch. med. Wchschr. **53**. 299—300. 13/2. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Silikatgläser und Silikatschmelzen.* (Vortrag vor dem Verein österr. Chemiker.) Verss. des Vfs. mit fließenden und fl. derartigen Stoffen bestätigen die Verss. von O. LEHMANN über *flüssige Kristalle. Glas* hat aber den starren, amorphen Zustand. Silikatgläser zeigen, wenn auch keinen Schmelzpunkt, so doch, wie viele kristallisierte Silikate auch, ein Schmelzintervall. Einzelne kristallisierte Silikate, wie Albit, Orthoklas etc., haben die Eigenschaft, ohne ihre Viskosität merklich zu verändern, unter ihrem Verflüssigungspunkt glasig zu werden. Die Unterscheidung von fest und fl. ist daher nicht so einfach, das Hauptgewicht ist mit Recht nach TAMMANN auf die Änderung der Isotropie zu legen (Isotropie—Anisotropie). Die fl. Kristalle müssen aber, entgegen TAMMANN, bei Abgrenzung der *Aggregatzustände* berücksichtigt werden, und Vf. unterscheidet einen festen anisotropen und einen flüssigen anisotropen Zustand.

Die Definition der „festen Lsgg." sollte enger gefaßt werden, da heute darunter kristallisierte Lsgg. (isomorphe Mischungen), daneben aber auch Gläser einbegriffen werden, also Stoffe, die untereinander sehr verschieden sind. Es wäre besser, letztere nicht zu den festen Lsgg. zu rechnen (mit Ausnahme etwa des Aventuringlases und ähnlicher Körper).

Die Eigenschaft eines Stoffes, Glas zu bilden, hängt von seiner chem. Zus. ab; besonders tritt diese Eigenschaft bei Silikaten auf, wobei der Kalk-, Magnesia- und Eisengehalt der Silikate die Glasbildung hindert. Tonerde kann ver-

schieden wirken: bei Kali- und Natronsilikaten wirkt manchmal ein Zusatz von Tonerde glasbildend, während bei Magnesiagehalt, sowie auch bei Eisen- u. Kalkgehalt der Tonerdezusatz das Gegenteil bewirkt. Die Eigenschaft, Glas zu bilden, wird verhindert durch gewisse Zusätze, namentlich Wolframsäure, Fluoride, Molybdänsäure, die auf die Kristallbildung in positivem Sinne wirken, und welche man daher *Kristallisatoren* nennen kann.

Die Eigenschaft, entweder Kristalle zu bilden oder glasig zu erstarren, hängt ab von dem *Kristallisationsvermögen*, welches wieder im engsten Zusammenhange mit der *Viskosität* steht; die eben genannten Stoffe haben als Zusätze namentlich die Bedeutung, die Viskosität zu mindern. Das Kristallisationsvermögen eines Silikates hängt daher wesentlich von der Viskosität unter seinem Schmelzpunkte ab. Die Viskositätskurven wurden bei mehreren Silikaten annähernd bestimmt. Kühlt man eine solche Schmelze ab, so nimmt die Viskosität zu; wenn nun die Viskosität in der Nähe des Schmelzpunktes sehr grofs ist, so ist die Kristallisationsgeschwindigkeit des Silikates gleich Null, der Stoff erstarrt glasig; je kleiner die Viskosität bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt ist, desto gröfser ist die Kristallisationsgeschwindigkeit, und desto kleiner der Glasanteil.

Sehr merkwürdige Verhältnisse ergeben sich bei der Best. der Schmelzpunkte der Silikate. Mischt man kristallisierte Silikate innig zusammen, so hängt ihr Schmelzpunkt stark ab von dem Korn; bei gröberem Korn ist der untere Punkt des Schmelzintervalles über dem niedrigsten Schmelzpunkt beider Komponenten gelegen, weil die Lösungsgeschwindigkeit eine sehr geringe bei Silikaten ist. Bei sehr inniger Mischung und öfterem Schmelzen und Wiedererstarren erhält man niederere Schmelzpunkte, die aber in vielen Fällen auch nicht unter dem Schmelzpunkt der niedrigst schmelzenden liegen. Die Gläser haben zwar theoretisch keinen eigentlichen Schmelzpunkt; aber verfolgt man die Erweichungspunkte von Mischungen zweier Komponenten von verschiedener Zus., so erhält man Kurven, deren niedrigster Punkt der eutektischen Mischung zukommt. Hier ist denn auch bei Gläsern das Schmelzintervall sehr klein, so dafs also auch bei ihnen sich die eutektische Mischung bestimmen läfst.

Läfst man dagegen Silikatschmelzen erstarren, so liegen wegen der Unterkühlung die Erstarrungspunkte meist unter den Schmelzpunkten, man hat hier bei Schmelzen aus zwei Komponenten immer grofse Intervalle. Der obere Punkt ist der, bei welchem sich die ersten Kristalle, der untere jener, bei dem sich die letzten Kristalle bilden, u. bei welchem die Schmelze ganz fest ist, bei Stoffen von gröfserem Kristallisationsvermögen ist dann die ganze M. kristallinisch. Man kann auch mittels des Kristallisationsmikroskops für hohe Temperaturen die Erstarrungspunkte messen. Die Erstarrungskurven gehen den bei Gläsern erhaltenen Schmelzkurven annähernd parallel, während bei kristallinen Mischungen die Kurven meist mehr geradlinig verlaufen, und der eutektische Punkt nicht hervortritt, doch gibt es auch Fälle, bei welchen die Kurven parallel gehen. Die unteren Erstarrungspunkte sind übrigens von geringerer Wichtigkeit, da sie gröfstenteils direkt von der wechselnden Unterkühlung abhängig sind, man kann sie daher nicht als die Kristallisationsendpunkte auffassen.

Unzweifelhaft sind die Silikatschmelzen dissociiert, aber der Dissociationsgrad dürfte sehr verschieden sein. Gewisse Silikate geben bei der Abscheidung aus Schmelzflufs immer wieder dieselbe Verb., bei anderen aber tritt eine Zers., bezw. Spaltung ein, was oft auch von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt. Durch Impfung kann man mitunter in einem Silikatschmelzflufs die Ausscheidung anderer Silikate veranlassen.

Über die Ausscheidungsfolge bei Silikatschmelzen und die B. labiler Gleichgewichte in unterkühlten Schmelzen s. Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1905**. 144; C. **1905**.

I. 1183); wo bei weniger viskosen Schmelzen die Unterkühlung gering u. die Kristallisationsgeschwindigkeit, wie in einigen Schlacken, grofs ist, tritt stabiles Gleichgewicht auf. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 76—77. 15/3. [13/1.*] Graz.) BLOCH.

Charles F. Mabery, *Zusammensetzung des amerikanischen Petroleums.* (Rede vor der Amer. Chem. Soc.) Redner bespricht die gegenwärtige Kenntnis von der Zus. von Pennsylvania-, Ohio Trenton Limestone-, Canadian Corniferous Limestone-, California-, Texas- und Kansaspetroleum, hauptsächlich seine eigenen Forschungen. Von *Kohlenwasserstoffen* sind solche der Reihen C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6} aufgefunden worden, die schweren Asphaltöle enthalten zweifellos noch H-ärmere; deren Aufklärung ist ein wichtiges Problem der Zukunft; Äthylenkohlenwasserstoffe sind jedenfalls nur in sehr kleinen Quantitäten vorhanden. — Es darf jetzt angenommen werden, dafs Petroleum jeglicher Herkunft dieselbe Substanz ist, und dafs die verschiedenen Felder gleichartige Ablagerungen sind, die nur in den Anteilen ihrer Bestandteile differieren. Über die natürliche Entstehung des Petroleums ist Vf. der Ansicht, dafs Petroleum, welches viele flüchtige KW-stoffe, besonders solche der Reihe C_nH_{2n+2} enthält (Pennsylvaniapetroleum) aus vegetabilischer, organischer Substanz entstanden ist, während Kalksteinpetroleum seine Entstehung organischer, tierischer Substanz verdankt; dafs ferner Zellulose, Stärke und ähnliche Prodd. des Pflanzenkörpers, sowie Fette u. N-Substanzen des Tierkörpers durch allmähliche Zers. unter Luftabschlufs zuerst die schwereren Stoffe des Petroleums lieferten und dann durch natürliche Einflüsse während langer Zeitperioden ohne beträchtliche Temperatursteigerung weitere Zers. zu KW-stoffen von geringerem Molekulargewicht erlitten, und dafs endlich die N- u. S-haltigen Bestandteile nur aus oder mit Hilfe von tierischer, organischer Substanz entstanden sein konnten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 415—30. März. [1/1.*] Chem. Lab. Case School of Applied Science. Cleveland. Ohio.) BLOCH.

M. Biega, *Über Wasserversorgung aus dem Bodensee und die Beschaffenheit des Seewassers.* Der Bodensee mit seinem Flächeninhalt von 538,50 qkm fafst über 49 360 Mill. cbm W. Vf. schildert die physikalischen Eigenschaften des W. im Bodensee in den verschiedenen Tiefen, von denen namentlich die thermischen auf die chemische und biologische Beschaffenheit des W. und dadurch auch auf dessen Durchsichtigkeit von gröfstem Einflufs sind. Nach den Feststellungen des St. Gallener Wasserwerkes entsprach von 1898—1903 die Oxydierbarkeit des Rohwassers 16,8 bis 18,6 und nach der Filtration 13,6—15,6 mg $KMnO_4$ pro l, nach den Analysen des Konstanzer Werkes 5—15 mg; hier schwankte die Keimzahl des W. aus 40 m Tiefe zwischen 5 u. 1960 im ccm. Es scheint ein Zusammenhang zwischen Farbe u. Durchsichtigkeit, sowie dem Gehalt an organ. Substanz zu bestehen. Letztere ist ebenso wie erstere eine Funktion des Planktons, das im Bodensee gröfstenteils aus einem zur Familie der Krustaceen gehörigen Lebewesen (Cyclops quadricornis) besteht. Der Planktongehalt betrug im W. der Konstanzer Fassung 0,1—1 ccm im cbm; sein Maximum fällt in den Hochsommer. Der Keimgehalt steigt besonders im Winter an und fällt mit dem Absterben des Planktons zusammen. (J. f. Gasbel. **49**. 281—84. 31/3. Mannheim.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Wilhelm Plahl, *Eine Vorrichtung zur Entfernung der Spitze an Flüggeschen Röhren.* Die Zange von der aus Fig. 50 ersichtlichen Form dient bei Entnahme von bakteriologischen Wasserproben mittels FLÜGGEscher Röhrchen zur bequemen

Entfernung der Spitze. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11.** 335. 15/3. Prag. K. K. Allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.) Woy.

E. Rieter, *Neuer Apparat zur Milchfettbestimmung nach Gottlieb-Röse.* Der App. (Fig. 51) besteht aus einer graduierten Röhre, deren unterer Teil abgebogen ist. Der Verschluſs erfolgt durch einen gut gepreſsten, dichten Korkzapfen. Zur Ausführung der Milchfettbest. gibt man 10 ccm Milch in den App., hierzu 2 ccm NH_3 von beliebiger Stärke u. schüttelt 1—2 Minuten, fügt 10 ccm A. hinzu und schüttelt nochmals gut. Dann werden 25 ccm Ä. hinzugegeben, der Korkstopfen aufgesetzt, so daſs er in die Lage *a* kommt und durch Hin- und Herneigen der Röhre die Mischung bewirkt. Alsdann werden noch 25 ccm PAe. (Kp. 30—50°) zugefügt und nochmals gut gemischt. Nach der rasch erfolgenden Trennung der Ätherfettlsg. von der wss. Schicht kann erstere abgelesen werden. Nach $^1/_2$ Stde. läſst man durch Emporheben des Stopfens nach *b* einen aliquoten Teil der Ätherlsg. durch das Ausguſsröhrchen in ein tariertes Kölbchen ausflieſsen. Nach dem Verdunsten des Ä. und 1-stdg. Trocknen im Dampftrockenschrank wird das Milchfett gewogen u. die Fettprozente aus den abgelesenen Daten berechnet. Das Resultat ist noch durch die D. der Milch zu dividieren. Zu beziehen durch J. C. Cramer in Zürich. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **44.** 170—71. 24/3. Zürich. Städt. Lab.) Pohl.

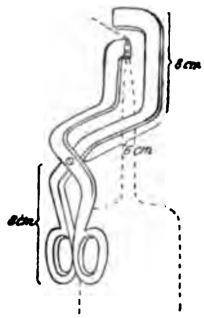


Fig. 50.

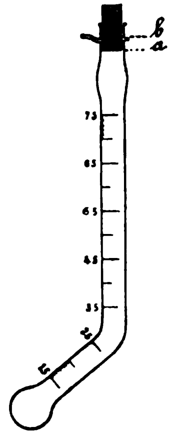


Fig. 51.

M. Dennstedt, *Über die vereinfachte Elementaranalyse für technische Zwecke. II.* (Vgl. Z. f. angew. Ch. **18.** 1134; C. **1905.** II. 917.) Ausführlichere und mehr für technische Verwendung umgestaltete Beschreibung der S. 81 und 868 geschilderten App. und Ausführungsform. — Als Kontaktsubstanz wurde der Platinquarz gänzlich verlassen und nun ein Stück lockenartig zusammengerolltes Platinblech oder spiralartig aufgewundener Platindraht oder am besten ein Streifen Platinblech verwendet, an dessen einem Ende sich ein durch aufgeschobene Platinstreifchen gebildeter, das Verbrennungsrohr ausfüllender Stern (Kontaktstern, zu beziehen von Heraeus) befindet; je dünner das Blech, desto wirksamer ist der Stern. — Die Verbrennung selbst verläuft nun folgendermaſsen:

Nachdem man sich bei einer Substanz mit unbekannten Eigenschaften durch Erhitzen einer kleinen Probe im Reagensrohr unterrichtet hat, ob und bei welcher Temperatur etwa sie unzersetzt oder unter Abscheidung von wenig oder viel Kohle flüchtig ist, entscheidet man sich für das hinten offene oder hinten geschlossene Einsatzrohr oder für die doppelte Sauerstoffzuleitung. — Beim hinten offenen Einsatzrohr verfährt man im wesentlichen nach der Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse (Hamburg, Otto Meissners Verlag 1903), nur kann man im allgemeinen etwas schneller vorgehen, als dort angegeben ist.

Entscheidet man sich, wie das bei sehr flüchtigen Substanzen empfehlenswert ist, für das hinten geschlossene Rohr, so wird die im Schiffchen oder im Kügelchen

befindliche Substanz in das Einsatzrohr, das man je nach der Flüchtigkeit länger bis zu etwa 18 cm wählt, gebracht und dieses, nachdem auch der Glasstab oder das Röhrchen und das Stückchen Platindraht eingesetzt ist, schnell bis unmittelbar an das bereits glühende Platin geschoben. Das weitere Verf. ist dann genau wie bei der doppelten Sauerstoffzuführung.

Bei dieser nimmt man mit der einen Hand das innere Rohr mit Blasenzähler und Chlorcalciumrohr aus dem Verbrennungsrohr heraus, schiebt mit der anderen die Substanz schnell mit dem Schiffchen in das Einsatzrohr, nachdem man den Glasstab oder das beiderseits geschlossene innere Rohr und den zusammengerollten Platindraht vorgelegt hat, und das Ganze wieder in das Verbrennungsrohr bis unmittelbar an das bereits glühende Platin. Der Sauerstoffstrom ist so eingestellt, daſs im Blasenzähler die an sich sehr kleinen Blasen noch bequem zu zählen sind, je nach der Flüchtigkeit der Substanz 2—6 ccm in der Minute, an dieser Einstellung wird während der Verbrennung möglichst nichts geändert, den äuſseren Sauerstoffstrom reguliert man nach den Blasen im Trockenturm und in der Palladiumchlorürlsg. in bekannter Weise, so daſs die hier gröſseren Blasen sich immer noch zählen lassen, vorübergehend kann der Strom, wenn die vielleicht etwas unvorsichtige Vergasung es erfordert, auch noch mehr verstärkt werden, ohne befürchten zu müssen, daſs durch die Absorptionsapparate etwas unabsorbiert hindurchgehe. Selbst bei Stickstoff- und schwefelhaltigen Substanzen werden die Oxyde des Stickstoffs und Schwefels von dem in dem Porzellanschiffchen befindlichen Bleisuperoxyd, auch ohne daſs man es, wie früher empfohlen, mit porösem Quarz mischt, sicher zurückgehalten, wenn man das Bleisuperoxyd mit dem vorgeschriebenen Brennerrohr auf 320° erhitzt.

Ist die Substanz sehr flüchtig, oder kennt man sie noch nicht, oder hat man noch wenig Übung, so wartet man nach Einführung der Substanz einige Minuten und beobachtet, ob an der Mündung des Einsatzrohres kleine Flämmchen in das Rohr hineinschlagen, oder ob wenigstens der Kontaktstern oder das Stückchen Platindraht lebhaft aufglüht; ist das nicht der Fall, so rückt man mit der Verbrennungsflamme und dem darüber stehenden Dach etwas zurück, d. h. der zu verbrennenden Substanz näher, so daſs sich nun die höchste Glut oder die Mitte der Flamme gerade unter dem Stern befindet. Man wartet wieder einige Minuten; tritt jetzt eine kleine Flamme auf oder Aufglühen des Platins ein, so läſst man zunächst alles unverändert und geht nur, sobald das Flämmchen aus dem inneren Rohre herauszutreten droht, mit Dach und Flamme wieder etwas zurück. — Beginnt überhaupt noch keine Verbrennung, so entzündet man nunmehr die hinter der Substanz stehende Vergasungsflamme und setzt darüber ein halbes Dach so, daſs sein vorderer Rand eben mit dem stets dreifach geteilten Porzellanschiffchen abschneidet.

Bei sehr flüchtigen Substanzen läſst man die Flamme zunächst noch klein und bleibt einige Centimeter von der Substanz, setzt auch das Dach nicht auf und beobachtet wieder, ob am äuſseren Rande des Einsatzrohres kleine Flämmchen entstehen und in das Innere schlagen; tritt das ein, so hat man das Erhitzen richtig getroffen, denn allmählich wird eine kleine, manchmal kaum erkennbare, dauernde Flamme im Inneren des Einsatzrohres entstehen; das ist der erstrebenswerte Zustand. Will die Flamme jedoch aus dem Innenrohr heraustreten, dann muſs man mit Dach und Vergasungsflamme weiter zurückgehen, wird trotzdem die Flamme gröſser, so kann meist die Verbrennung durch Verstärkung des äuſseren Gasstromes noch gerettet werden. Besser ist jedoch, es nie dahin kommen zu lassen. Es ist daher nötig, solange man noch nicht über genügende Übung verfügt, nicht gleich die gröſste Geschwindigkeit anzustreben.

Bei weniger leicht flüchtigen Substanzen kann man die Vergasungsflamme

gleich stärker aufdrehen und das Dach etwas weiter vorschieben, oder bei sehr schwer flüchtigen oder zersetzlichen Stoffen wie Steinkohle, Öle, Peche, Harze und ähnlichen kann man gleich sehr nahe herangehen und die Flamme hochdrehen, immer gilt als Maſsstab für den richtigen Verlauf der Vergasung die kleine Flamme im Inneren des Einsatzrohres oder, wenn mit Flamme brennbare Zersetzungsgase aus der betreffenden Substanz überhaupt nicht entstehen, ein lebhaftes Aufglühen des Platinblechs.

Indem man nun, je nachdem die innere Flamme erlischt, oder das Aufglühen des Platins erlahmt, mit der Vergasungsflamme u. dem Dach vorwärts schreitet, stöſst man schlieſslich mit beiden Brennern zusammen, und die Substanz ist völlig verkohlt, dann geht man mit der ganz aufgedrehten Vergasungsflamme noch einmal zurück, setzt die Dächer sämtlich auf, nimmt auch die Verbrennungsflamme zu Hilfe und glüht das ganze Rohr bis zum Platin durch, indem man den inneren Sauerstoffstrom verstärkt, den äuſseren ermäſsigt. In wenigen Minuten ist gewöhnlich die abgeschiedene Kohle verbrannt und damit die Verbrennung beendigt. Die höchste Geschwindigkeit: $^3/_4$ Stunden für die Verbrennung, ist erst anzustreben, nachdem man einige Übung erlangt und einige Substanzen verschiedener Beschaffenheit richtig verbrannt hat.

Alle für die vereinfachte Elementaranalyse nötigen Vorrichtungen sind zu beziehen durch DITTMAR & VIERTH, Hamburg. (Z. f. angew. Ch. **19**. 517—20. 23/3. [19/2.] Hamburg. Chem. Staatslab.) BLOCH.

Attilio Cevidalli, *Über eine neue mikrochemische Reaktion des Spermas.* Vf. empfiehlt das Verf. von BARBERIO (Rendiconto R. Accad. Scienze fisiche e mat. di Napoli. **4**), das er so ausführt, daſs das Sperma auf einem Deckglase in möglichst wenig W. verteilt und mit einem Tropfen alkoh. oder wss. Pikrinsäure oder der ESBACHschen Fl. versetzt wird. Um aber eine Ausscheidung von Pikrinsäurekristallen zu vermeiden, ist zu raten, die Pikrinsäure in einer Mischung von Glycerin mit wenig A. aufzulösen. Diese Lsg. gestattet ein langes Aufbewahren der Präparate. Der Zusatz von Pikrinsäure bewirkt die B. von Kristallen, die mikroskopisch charakteristisch sind. Alle untersuchten menschlichen Spermen, auch das eingetrocknete und wieder aufgeweichte, lieferten die Kristallbildung. Tierische und pflanzliche Säfte, sowie das Sperma vom Hund, Pferd und Schwein gaben die Rk. nicht. Nach erfolgter Rk. mit Pikrinsäure erhält man nach Hinzufügen von Jodjodkalium die Kristalle der FLORENCEschen Rk. In Fäulnis übergegangenes oder mit Schimmelwucherungen versehenes Sperma gibt gar keine oder nur unbedeutende Kristalle, dagegen ist die Kristallbildung noch vorhanden bei menschlichem Sperma, das vorher mit Methylalkohol, A., Ä., Toluol behandelt war. Der die Jodjodkaliumrk. liefernde Bestandteil des Spermas ist in A. l., wogegen der die erwähnten Kristalle mit Pikrinsäure bildende darin unl. ist. Wahrscheinlich hängt letztere Rk. mit dem Protamingehalt des Spermas zusammen. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **31**. 27—37. Modena. Inst. f. gerichtl. Med. d. Univ.) PROSKAUER.

H. Baubigny, *Arbeitsweise bei der Bestimmung des Kadmiums.* (Vgl. S. 1289.) Vf. beschreibt die Fällung des Cd und die weitere Behandlung des Sulfids in allen Einzelheiten. Die Fällung des Kadmiumsulfats erfolgt in 85—90° h. Lsg.; das Einleiten des H_2S wird abgebrochen, wenn die Temperatur auf 50—55° gefallen ist. Man bedeckt das Gefäſs mit einer Glasplatte, läſst es 3—4 Stunden stehen, filtriert den Nd. ab und wäscht ihn mit W. aus. Enthält die Kadmiumsulfatlsg. 2 Vol.-% H_2SO_4, D. 1,84, so ist die Fällung stets eine vollständige, selbst wenn die Fl. pro 100 ccm nicht mehr als 0,001 g $CdSO_4$ enthält. Bei konzentrierteren Lsgg. kann die H_2SO_4-Menge auf 6—7% steigen. Das Filter mit dem Sulfidnd.

trocknet man auf Fliefspapier ab, bringt es in einen Porzellantiegel, der sich in einer flachen Porzellanschale befindet, und erhitzt mit Hilfe eines WIESSNEGGschen Brenners erst gelinde, später, nachdem die M. trocken geworden ist, stärker, ohne dafs jedoch die Flamme den Boden der Schale berührt. Sobald die Zers. des Filters beendigt ist, stülpt man über den Tiegel einen Trichter, dessen Rand an 2—3 Stellen ausgebrochen ist; unter diesen Bedingungen erreicht der Boden der Schale bald 500°, bei welcher Temperatur das Filterskelett verbrennt. Das Sulfid wird sodann in w. HCl gel. und die Lsg. unter Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 in üblicher Weise vorsichtig abgeraucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 792—93. [26/3.*].) DÜSTERBEHN.

A. Desmoulière, *Über die Bestimmung des Glykogens.* Die bisher bekannten Verff. zur Best. des Glykogens sind langwierig und enthalten die eine oder die andere der beiden Fehlerquellen, d. h. unvollständige Erschöpfung der Gewebe und Verlust an Glykogen während der Reinigung der Fll., bisweilen auch alle beide. Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. beruht darauf, nacheinander die präexistierende und die durch Hydrolyse des Glykogens sich bildende Glucose zu bestimmen. — Man zerkleinert die Leber sogleich nach dem Tode des Tieres (Kaninchens) und wägt 2 Portionen, eine von ca. 10 g, die andere von ca. 40 g, genau ab. Die 10 g schwere Portion übergiefst man in einem 200 ccm-Kolben mit 60 ccm W. und 0,30 ccm H_2SO_4, setzt 0,15 g Pepsin hinzu und läfst die Fl. 6 Stunden bei 48—50° stehen. Man gibt jetzt 4,70 g H_2SO_4, gel. in 35—40 ccm W., hinzu, füllt die Fl., wenn nötig, mit W. auf etwa 100 ccm auf und erhitzt sie $1^1/_2$ Stunden im Autoklaven auf 115—120°. Zur weiteren Reinigung versetzt man den erkalteten Inhalt des Autoklavens mit einem geringen Überschufs von Merkurinitrat (PATEIN, J. Pharm. Chim. [6] **15**. 221; C. **1902**. I. 954), etwa 40 ccm, darauf mit verd. Natronlauge bis zur neutralen oder schwach alkal. Rk., füllt mit W. auf 200 ccm auf und filtriert die Fl. durch ein faltenloses Filter. 100 ccm des Filtrats schüttelt man zur Entfernung des Hg einige Minuten mit 4—5 g Zinkstaub, filtriert, versetzt 50 ccm dieses Filtrats mit so viel Natronlauge, bis der anfangs entstehende Zinkoxydnd. wieder in Lsg. gegangen ist, füllt mit W. auf 55 ccm auf, filtriert wiederum und bestimmt im Filtrat die Glucose auf titrimetrischem oder gravimetrischem Wege. Bei der Berechnung ist der bei der Reinigung der Fl. abgeschiedene Nd. zu berücksichtigen und dessen Volumen von dem Flüssigkeitsvolumen, hier 200 ccm, in Abzug zu bringen.

Zur Best. der präexistierenden Glucose kocht man die 40 g schwere Portion der Leber sogleich 4—5 mal jeweils $^1/_2$ Stunde lang mit W. aus, reinigt die vereinigten Auszüge mit Merkurinitrat und Natronlauge, bringt das Volumen auf 1000 ccm, filtriert, behandelt das Filtrat mit Zinkstaub und führt die Best. in der gleichen Weise, wie oben angegeben, zu Ende. Die Differenz der beiden Bestst. gibt die durch Hydrolyse des Glykogens gebildete Glucosemenge an. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 244—49. 1/3. 281—85. 16/3. 332—36. 1/4. [7/2.*] Lab. von GAUCHER.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Wild, *Über quantitative Bestimmung von Cyanaten neben Cyaniden.* EWAN hatte die Best. des Cyanats durch Ausfällung mit Silbernitrat als Silbercyanat als unbrauchbar bezeichnet, weil die Löslichkeit desselben in W. zu grofs sei. Vf. bestimmte diese Eigenschaft des AgOCN bei 20° und fand, dafs 0,0075 g : 100 ccm l. sind. Die Löslichkeit ist gröfser als die des Silberchromats, und die Titration gegen letzteres als Indikator gibt keine stimmenden Werte. Wenn nun das Silbercyanat in wss. Lsg. dissociiert ist, so mufs es durch Vermehrung des einen Ions z. B. durch Zusatz von überschüssigem $AgNO_3$ möglich sein, die Löslichkeit

herabzudrücken. Diese Erwartung wurde durch Verss. bestätigt. VICTORS Verf. beruht hierauf (Z. f. anal. Ch. **40**. 462; C. **1901**. II. 710) und liefert daher brauchbare Resultate. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 122—24. 31/3. [26/1.] Karlsruhe. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

A. Ronchèse, *Volumetrisches Verfahren zur Bestimmung der Harnsäure mit Hilfe einer titrierten Jodlösung.* Harnsäure wird, wie Vf. gefunden hat, bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. von Borax, Kalium- oder Ammoniumbicarbonat glatt oxydiert. 1 Mol. Harnsäure erfordert unter diesen Bedingungen 2 Atome Jod, unabhängig von der Verdünnung der Lsg. und der vorhandenen Harnsäuremenge. Zur Best. der Harnsäure im Harn versetzt man 100 ccm des letzteren mit 15 ccm NH_3 und 15 g NH_4Cl, läßt $^1/_2$ Stunde stehen, filtriert, wäscht den Nd. mit einer Lsg. von 150 ccm NH_3 und 150 g NH_4Cl in W. ad 1000 ccm aus, suspendiert ihn in 300 ccm W., bringt ihn durch etwas verd. Essigsäure in Lsg., gibt 20 ccm einer gesättigten Lsg. von Borax und $KHCO_3$ hinzu und titriert mittels $^1/_{10}$-n. Jodlsg. Gegen das Ende der Titration gibt man einige ccm Stärkelsg. hinzu und läßt so lange Jodlsg. tropfenweise zufließen, bis die Fl. deutlich blau gefärbt ist, ohne sich um die einige Augenblicke darauf eintretende Entfärbung weiter zu kümmern. Bezeichnet man mit x die Anzahl ccm verbrauchter $^1/_{10}$-n. Jodlsg., so ist $(x \times 0{,}084) + 0{,}01$ die in 1 l Harn enthaltene Harnsäuremenge. 100 ccm Fl. erfordern nach dieser Formel eine Korrektur von 0,001 g. Eine vorherige Entfernung des eventuell vorhandenen Eiweißes ist unnötig. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 336—40. 1/4. [7/3.*].) DÜSTERBEHN.

Hermann Matthes, *Die Beurteilung der Eierteigwaren unter Berücksichtigung der neueren Arbeiten über die Zersetzlichkeit der Lecithinphosphorsäure.* Vf. wendet sich gegen die Angriffe, welche auf Grund der Zersetzlichkeit der alkohollöslichen Phosphorsäure beim „Altersprozeß der Teigwaren", gegen die von JUCKENACK ausgearbeitete Methode erhoben werden, in erster Linie gegen LEPÈRE (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 250. 461; C. **1905**. II. 792 und S. 260). Er findet die Behauptung, daß die Best. der Lecithinphosphorsäure zu offenbarer Wertlosigkeit herabgesunken wäre, als entschieden zu weitgehend, da auch die übrigen von JUCKENACK empfohlenen Anhaltspunkte, wie Ätherextrakt, Gesamtphosphorsäure, Cholesterin und eventuell auch N berücksichtigt werden müßten. Eierteigwaren werden nach Erfahrungen des Vfs. in allergröbster Weise verfälscht. Von 50 untersuchten Proben genügten bei Betrachtung des gesamten Analysenbildes höchstens eine einzige den an Eierteigwaren zu stellenden Anforderungen. Vf. empfiehlt eine fortwährende Beanstandung der häufig nur gelb gefärbten Ware, um eine Besserung herbeizuführen. Minimalen oder weitergehenden Zerss. der Lecithinphosphorsäure bei alten und schlecht aufbewahrten Eierteigwaren kann Vf. nicht den von LEPÈRE beigelegten Wert beimessen. Er hält es im hygienischen Interesse für geboten, die Teigwaren so zu verpacken, daß Zers. der Lecithinphosphorsäure begünstigende Faktoren, wie Feuchtigkeit, Verstäubung, direktes Sonnenlicht, ausgeschlossen werden. Sollte sich dann ergeben, daß die Ware ursprünglich einwandfrei bereitet worden war, daß also in der Tat weitgehende Zerss. stattgefunden hätten, so müßte die Ware immerhin noch als minderwertig und verdorben bezeichnet und beanstandet werden. Es sei ungerechtfertigt, die wichtige Best. der Lecithinphosphorsäure aus dem Grunde fallen zu lassen, weil durch einige Verss. festgestellt sein soll, daß sich diese Verb. in mehr oder weniger hohem Grade zers.; man solle gerade aus diesem Grunde, um gegebenenfalls den Grad der Verderbnis feststellen zu können, der alkoh. Phosphorsäurebest. die weitgehendste Beachtung schenken. Daneben sei es unerläßlich, die übrigen analytischen Daten zu ermitteln. In

zweifelhaften Fällen mufs auch das Ätherextrakt eingehend untersucht werden. (Chem.-Ztg. **30**. 250. 21/3. Jena. Inst. f. Pharmazie u. Nahrungsmittelchem. d. Univ.)
Pohl.

Trillat und **Sauton**, *Bestimmung der albuminoiden Substanz der Milch.* Das Verf. beruht auf der Eigenschaft des Formaldehyds, die Eiweifssubstanzen der Milch unl. zu machen, ohne ihr Gewicht zu verändern. 5 ccm Milch verd. man mit 20 ccm W., kocht die Fl. 5 Minuten lang, setzt 5 Tropfen käuflichen Formols hinzu, setzt das Kochen weitere 2—3 Minuten fort, überläfst die Fl. sodann 5 Minuten der Ruhe, versetzt sie mit 5 ccm 1%ig. Essigsäure, schüttelt und sammelt den pulverförmigen Nd. auf einem tarierten Filter. Man wäscht Filter samt Nd. mit W. aus, erschöpft die M. in einem Extraktionsapp. mit Aceton, trocknet bei 75—80° und wägt. Durch Verdunsten des Acetons erhält man gleichzeitig den Fettgehalt der Milch. Das Wässern, Entrahmen, Sterilisieren und das Sauerwerden der Milch beeinflussen das Verf. nicht. Die Methode ist anwendbar bei Kuh-, Schaf-, Ziegen-, Esel-, Kolostral- und Buttermilch, ebenso bei mit $K_2Cr_2O_7$ konservierter Milch. — Die Zus. und das Gewicht der Eiweifsstoffe werden durch die Behandlung mit Formaldehyd nicht geändert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 794—96. [26/3.*].)
Düsterbehn.

M. Willenz, *Über die chemischen Methoden des Blutnachweises.* Historischer Überblick über die verschiedenen, seit den Anfängen des Blutnachweises auf chemischem Wege vorgeschlagenen Reagenzien mit eingehender Schilderung ihrer Wirksamkeit u. Fehler. (Revue générale de Chimie pure et appl. **9**. 69—75. 18/2.)
Hönigsberger.

Claudio Fermi, *Reagenzien und Versuchsmethoden zum Studium der proteolytischen und gelatinolytischen Enzyme.* Vf. verwendet zum Nachweis der genannten Enzyme eine 2—30%ig. Gelatine, die mit 1‰ Thymol oder 5‰ Carbolsäure versetzt und eventuell mit 1—2‰ Soda alkalisiert oder mit 1—5‰ Mineralsäuren (5—10‰ organischen SS.) schwach angesäuert ist. Die Gelatine wird in Röhrchen gebracht; die durch die Enzyme hervorgerufene fortschreitende Verflüssigung wird an Papierstreifen kennbar gemacht, die an die Aufsenwand der Röhrchen befestigt werden. Als Prüfungstemperaturen wurden 12—22° gewählt. Die Empfindlichkeit der Gelatine steht in entgegengesetztem Verhältnis zu ihrer Konzentration. Die 5- und 10%ig. Gelatinen erwiesen sich als sehr empfindlich. Die Verschiedenheit in der Verflüssigungsfähigkeit der verschiedenen Gelatinekonzentrationen war gröfser bei der neutralen Gelatine als bei der alkal., ebenso beim Aufbewahren der Proben bei 14°. Eine mit NH_3 behandelte Gelatine verliert an Empfindlichkeit. Ggw. von Knochenkohlepulver vermehrt die Empfindlichkeit der Methode; besonders auffallend war dies bei Trypsin. Wird die bereits verflüssigte Gelatine aus den Röhrchen entfernt, so nimmt die Verflüssigungsgeschwindigkeit der zurückbleibenden Gelatine zu. Durch Bewegen der die Enzyme enthaltenden Lsgg. erreicht man eine noch intensivere Wrkg. Es gelang dem Vf. unter diesen Kautelen, in einer Lsg. mit 1 : 1400000 Trypsin noch Verflüssigung der Gelatine zu erzielen. Dabei konnte beobachtet werden, dafs in diesen sehr starken Verdünnungen das Trypsin bald zerstört wird.

Vf. kritisiert die von Mette und Linossier eingeführten Abänderungen seiner „Röhrchenmethode" und geht dann zur sogenannten „*Methode der Gelatineplatten*" über, die dort am Platze ist, wo man die Ggw. proteolytischer Enzyme in Tier- und Pflanzenorganen aufsucht und über ganz wenig Material verfügt.

Weitere Verss. erstreckten sich auf die Fixierung der Enzyme durch Fibrin, Fliefspapier u. dgl., um deren Nachweis zu erleichtern. Dabei zeigte das Fibrin

die Kraft, eine gröfsere Menge Trypsin zu binden und der Gelatine zu überlassen als Papier.

Es folgen Verss. mit der *Methode der flüssigen Gelatineröhrchen*, die darauf beruht, das Minimum des Enzyms festzustellen, das eine bestimmte Menge Gelatine in einer gegebenen Zeit und bei einer gegebenen Temperatur unerstarrbar machen kann. Auch bei diesem Verfahren gelang es, Trypsin noch in Verdünnungen bis 1 : 1400000 nachzuweisen; das Verf. ist aber weniger sicher als das mit Röhrchen mit fester Gelatine. Es ist ratsam, namentlich bei schwächeren Gelatinekonzentrationen, die Proben nicht länger als 24—48 Stunden bei 30° zu halten. — Das zweite Verf. soll feststellen, wieviel Gelatine von einer gegebenen Menge Enzym in einer bestimmten Zeit und bei einer bestimmten Temperatur unerstarrbar gemacht wird, und das dritte Verf. besteht in der Ermittlung der Zeit, die zum Verlust der Erstarrungskraft einer bestimmten Gelatinemenge durch eine bestimmte Enzymmenge erforderlich ist. Das dritte Verf. erwies sich als das unempfindlichste von den 3 Methoden.

Betreffs der *Alkalialbuminate* zum Nachweis von Enzymen ergaben die Verss., dafs die NH_3-Albuminate (2 ccm auf 5 Eiweifs) nicht nur in Hinsicht auf die Schnelligkeit, mit der sie durch Trypsin aufgel. werden, sondern auch in Bezug auf die fortschreitende Regelmäfsigkeit der Auflösungsschicht sich am empfindlichsten erwiesen. Die mit 40% NH_3 erhaltenen Albuminate zeigten sich sehr durchsichtig und fest. Es folgen schliefslich Vergleiche über die Empfindlichkeit der Gelatine, des Fibrins, des einfachen, verd. und ammoniakal. Blutserums, des Kaseïns und Eiweifses zum Nachweise der Enzyme, speziell des Trypsins. (Arch. f. Hyg. **55**. 140—205. Sassari [Sardinien]. Hyg. Inst. d. Univ.) Proskauer.

Richard Levy, *Quantitative Zuckerbestimmung im Harn. Kontrollversuche mit dem Rieglerschen Permanganatverfahren, der Pavyschen Methode und dem Polarisationsapparat.* Die Rieglersche Methode (Münch. med. Wchschr. **51**. 210; Z. f. anal. Ch. **43**. 539; C. **1904**. II. 1764) kann Ungenauigkeiten bis zu 1,94%, das Pavyschen Verf. bis zu 0,8% des Zuckergehaltes liefern. Zu Gunsten dieser letzteren Methode sprechen die mitgeteilten Resultate bei Diabetikerharnen, indem hier die gröfste Differenz zwischen Pavy und Polarisation 0,1% betrug, während Rieglers Probe um 0,4% von dieser abwich. Auch sonst kam das Ergebnis der Pavyschen Methode der Polarisation meist näher, als das der Rieglerschen. Worauf die Fehlerquellen bei letzterer zurückzuführen sind, ist deshalb schwer aufzuklären, weil das Verf. bald zu hoch, bald zu niedrig den Zuckergehalt angibt. Von den 3 miteinander verglichenen Verff. ist das von Pavy der Polarisation beinahe gleichwertig, besonders in der Einfachheit der Ausführung; es kann in der Sahlischen Modifikation dem praktischen Arzt empfohlen werden. (Münch. med. Wchschr. **53**. 212—14. 30/1. Heidelberg. Med. Univ.-Klin.) Proskauer.

Adolf F. Hecht, *Eine klinische Fettprobe für die Fäces.* Die Fäces werden mit alkoh. Kalilauge verseift, die Seifenlsg. mit HCl versetzt, filtriert, dann der A. verdampft und der Rückstand in Ä. aufgenommen. Es bleiben die Fettsäuren des gesamten Fäcesfettes, abgesehen von den gewöhnlichen Verunreinigungen des Ätherextraktes rein zurück. Vf. nimmt ca. 10 ccm Fäces, die mit einem Holzspatel in eine Bürette gedrückt werden, wie dies auch sonst bei Fäcesanalysen geschieht, und bezieht die zu untersuchende Menge auf eine Gesamtquantität, deren Vol. gleichfalls bestimmt werden mufs, u. die einer bestimmten, eingeführten Fettmenge (in der Milch nach Gerber bestimmt) entspricht. Die Fäcesprobe kommt in einen weithalsigen Kolben von etwa 300 ccm Inhalt, indem sie aus der Bürette mit einem eingeschliffenen Glasstempel in denselben geprefst wird. Es wird ein linsengrofses

Stück KOH u. so viel W., als zum Zerfließen desselben ausreicht, hinzugefügt. Nun wird auf dem Wasserbade erhitzt; nach 10 Min. werden ca. 100 ccm 96%ig. A. zugegossen und noch 20 Min. gekocht. Es findet dann das Ansäuern mit konz. HCl (Indikator: Alkaliblau) und Filtrieren in eine Porzellanschale statt. Der A. wird auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand in wenig Ä. aufgenommen und durch ein kleines Filter in den unteren Teil eines App. gebracht, der die Form eines ERLENMEYERschen Kolbens besitzt. Hierauf wird der Ä. verjagt, auf den Kolben ein Rohr aufgesetzt, das graduiert ist u. durch Spiralfedern an dem Kolben festgehalten wird. Durch Eingießen von über 70° h. W. werden die Fettsäuren in den graduierten Teil des Rohres verdrängt. 1 Teilstrich der Graduierung entspricht 0,04 g Fett. (Der App. ist bei der Firma HAACK, Wien IX/3 erhältlich.)

Da dort, wo das Fett vorwiegend als Erdalkaliseife im Stuhl erscheint, die Störung in der Fettresorption leicht übersehen wird, so hält Vf. die geschilderte Methode in solchen Fällen zur Orientierung für geeignet. (Münch. med. Wchschr. **53**. 309—10. 13/2. Wien. K. K. Univ.-Kinderklin.) PROSKAUER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 89k. Nr. 168494 vom 13/6. 1902. [12/3. 1906].

Alexander Pierce Anderson, New-York, *Verfahren zur Vergrößerung des Umfanges und der Porosität von Getreidekörnern, Stärke und stärkehaltigen Materialien durch Aufblähen unter Erhitzung.* Man hat bereits aus Mais ein direkt zu gebrauchendes Nahrungsmittel dadurch hergestellt, daß man die Maiskörner auf einem Blech an der freien Luft erhitzte, so daß sie puffend platzten, womit das Nahrungsmittel fertiggestellt war. Um dies Verf. zu verbessern, werden nun die Körner unter Druck, bezw. Druckbildung bis über den n. Kp. des W., bezw. der in den Stärketeilchen enthaltenen Fl. erhitzt u. der Druck darauf überall aufgehoben oder gemindert. Dadurch findet infolge der allseitigen plötzlichen Dampfbildung ein allseitiges Aufblähen der Körnerschalen statt, ohne daß die Körner dabei ihre Gestalt verlieren. Andererseits verlieren die Hülsen der Körner aber ganz oder nahezu ganz ihren Zusammenhang mit dem Korninhalt, so daß dieser dann in einfachster und leichtester Weise von den Hülsen getrennt werden kann.

Kl. 89k. Nr. 168980 vom 15/11. 1902. [20/3. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 149588 vom 15/12. 1901; vgl. C. **1904**. I. 976.)

Hermann Kindscher, Tangermünde, *Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke.* Bei diesem Verf. wird die Reinigung der Rohstärke mit ihrer Überführung in die l. Form verbunden, indem man auf die Rohstärke bei gewöhnlicher Temperatur (10—25°) einen Überschuß von Chlorgas längere Zeit einwirken läßt. Nach Erzielung der Löslichkeit wird die Stärke zunächst durch Liegen an der Luft gelüftet und dann die S. durch Beigabe von Ammoniak oder calc. Soda neutralisiert. Doch kann die Neutralisation auch durch Behandeln mit fl. Neutralisierungsmitteln erfolgen, wobei dann gleich ein Auswaschen der gebildeten Salze erfolgt.

Bibliographie.

Amaduzzi, L., Il Selenio. Bologna 1904. 8. 141 pg. Mark 2,50.

Arnold, C., Anleitung zur qualitativen Analyse anorganischer und organischer Stoffe, sowie zur toxikologisch- und medizinisch-chemischen Analyse. 7., ergänzte Auflage. Hannover 1905. gr. 8. VIII u. 278 SS. mit 59 Abbildungen. Leinenband. Mark 7.

Chabrié, C., Traité de Chimie appliquée. (2 volumes.) Vol. I. (Epuration des eaux; grande industrie chimique; métallurgie; chaux, mortiers et ciments; combustibles; industrie sucrière etc.) Paris 1905. gr. in-8. av. figures. toile. Mark 18.

Clennell, J. C., Chemistry of Cyanide. Solutions resulting from the treatment of Ores. New-York 1905. 8. 190 pg. cloth. Mark 12,50.

Lebensmittelbuch, Schweizerisches. Methoden für die Untersuchung u. Normen für die Beurteilung von Lebensmitteln u. Gebrauchsgegenständen. Bearbeitet vom Schweizerischen Verein analytischer Chemiker. 2., revidierte Auflage. Abschnitt 2: Milch und Milchprodukte; Speisefette u. -öle. Bern 1905. gr. 8. VIII und 50 SS. Mark 2.

Abschnitt 1. 1904. 87 SS. Mark 2.

Lorenz, R., Die Elektrolyse geschmolzener Salze. (3 Teile.) Teil II: Gesetz von FARADAY: Überführung u. Wanderung der Ionen; Leitvermögen. Halle 1905. gr. 8. XVI und 257 SS. mit 59 Abbildungen. Mark 8.

Lunge, G., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Mit Benutzung der früher von **F. Böckmann** bearbeiteten Auflagen. 5., vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Band III. Berlin 1905. gr. 8. XXVII, 1305 u. (Tabellen) 44 SS. mit 3 Tafeln und 119 Figuren. Mark 26.

Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1904—1906. Mark 62.

Mascareñas, E., La Aluminotermia; propriedad y applicacion del Alumino. Barcelona 1905. 8. 29 pg. av. 2 figures. Mark 1,50.

Medicus, L., Einleitung in die chemische Analyse. (4 Hefte.) Heft I: Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse. 13., vermehrte Auflage. Tübingen 1905. 8. VIII und 179 SS. mit 4 Figuren. Mark 2.

Merck, E., Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. Berlin 1905. 8. IV und 281 SS. Leinenband. Mark 2,50.

Meyer, J., Einführung in die Thermodynamik auf energetischer Grundlage. Halle 1905. gr. 8. VIII und 216 SS. Mark 8.

Miller, E. H., The Calculations of analytical Chemistry. 3. edition, enlarged. New-York 1905. 8. X and 201 pg. cloth. Mark 7,50.

Moeller, J., Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreiche. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage, unter Mitwirkung von **A. L. Winton**. Berlin 1905. gr. 8. XVI und 599 SS. mit 599 Figuren. Mark 18.

Moissan, H., Traité de Chimie Minérale. Avec la collaboration de ALLOY, COLSON-ENGEL et d'autres. (5 volumes. I et II: Métalloides, III—V: Métaux.) Vol. II. Fascicule 2. Paris 1905. gr. in-8. pg. 385—642 av. figures. Mark 8,50.

Vol. II complet, 642 pg. av. fig. Mark 18.

— Le même. Vol. IV. Fascicule 2. Paris 1905. gr. in-8. pg. 593—1063 av. figures. Mark 13.

Vol. IV complet, 1063 pg. av. fig. Mark 30.

Vols. I et III. 1904. 857 et 1078 pg. av. fig. Mark 49,60.

Moerk, F. X., Qualitative chemical Analysis. Philadelphia 1905. 8. 57 pg. cloth. Mark 7,50.

Nernst, W., Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozeſs in den Gasmotoren. Berlin 1905. 8. 36 SS. Mark 1.

Neuville, H., Technologie du Thé. Récolte et manipulations; composition chimique de la feuille; etc. Paris 1905. 8. 271 pg. av. figures. Mark 6.

Noble, A., Researches on Explosives. Part III. London (Philos. Trans.) 1905. 4. 36 pg. with 13 plates. Mark 2.

Part I and II by NOBLE and ABEL, 1875—1880, 107 and 47 pg. with 12 plates. Mark 22.

Nowicki, R., Flüssige Luft. Die Verflüssigungsmethoden der Gase u. die neueren Experimente auf dem Gebiete der flüssigen Luft gemeinverständlich dargestellt. Mähr.-Ostrau 1905. gr. 8. 34 pg. mit 32 Abbildungen.

Oppenheimer, C., Grundriſs der organischen Chemie. 4. Auflage. Berlin 1905. 8. Leinenband. Mark 2,40.

Parry, L., Die analytische Bestimmung von Zinn und Antimon. Autorisierte Ausgabe durch E. VIĚTOR. Leipzig 1905. 8. Mark 8.

Passon, M., Die Praxis des Agrikulturchemikers. Stuttgart 1905. gr. 8. VIII u. 295 pg. mit 5 Tafeln. Mark 6.

Prost, E., Analyse chimique minérale qualitative et quantitative. Choix de méthodes. Paris 1905. 8. 445 pg. av. figures. Mark 10,50.

Riecke, E., Lehrbuch der Physik zu eigenem Studium u. zum Gebrauch bei Vorlesungen. 3., verbesserte u. vermehrte Auflage. 2 Bände. Leipzig 1905. gr. 8. 591 und 708 SS. mit 789 Figuren. Mark 25.

Semmler, F. W., Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. (4 Bände.) Band I: Allgemeiner Teil. Methanderivate. (12 Lieferungen.) Leipzig 1905. gr. 8. — Liefg. 2: SS. 193—384. Jede Liefg. Mark 7,50.

Senft, E., Mikroskopische Untersuchung des Wassers mit Bezug auf die in Abwässern und Schmutzwässern vorkommenden Mikroorganismen u. Verunreinigungen. Wien 1905. Lex. 8. VIII u. 196 SS. mit 10 Tafeln u. 180 Figuren. Mark 9,60.

Senn, H., Zur Kenntnis der elektrolytischen Raffination von Blei in kieselwasserstoffsaurer Lösung. Basel 1905. 4. 23 SS. Mark 1,50.

Storch, V., Den kemiske Analyse af Foderstoffer og dens forhold til Fodringsforsögene. Kjöbenhavn 1905. 8. 184 pg. Mark 2,50.

Werner, A., Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905. 8. XII und 189 SS. Mark 5.

Wortmann, J., Die wissenschaftlichen Grundlagen der Weinbereitung und Kellerwirtschaft. Berlin 1905. gr. 8. VIII u. 314 SS. mit 30 Figuren. Leinenband. Mark 12.

Wright, J. S., Pharmacology of the Fluid Extracts in common use. Indianopolis 1905. 8. 225 pg. Mark 2,50.

Zeitschrift für chemische Apparatenkunde. Unter Mitwirkung von **O. N. Witt** herausgegeben von **P. Schuberg**. Berlin. 4. mit Abbildungen. — Jahrgang I: Oktober 1905—September 1906 (24 Hefte). Mark 20.

Schluſs der Redaktion: den 16. April 1906.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

19. April 1906.

8 m. A. 12164. **Acetylzellulose**, Verfahren zum Färben von Gespinsten etc. aus — mit Teerfarbstoffen. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 4./7. 1905.

12 h. P. 17226. **Gase**, Apparat zur elektrolytischen Herstellung und getrennten Auffangung von —. Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg. 8./5. 1905.

12 i. F. 19461. **Graphit**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 112416. Dr. Adolph Frank, Charlottenburg. 2./11. 1904.

12 i. K. 29802. **Rohbrom**, Verfahren zur Entfernung des Chlors aus —. Dr. Kubierschky, Braunschweig. 24./6. 1905.

12 q. E. 10536. **p-Aminobenzoesäurealkaminester**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. E. 10430. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 9./1. 1905.

18 b. Sch. 19918. **Roheisen**, Verfahren zum Reinigen und Frischen von —. Carl Schiel, Hannover. 18./2. 1903.

21 g. R. 20498. **Röntgenlichtmenge**, Verfahren zur Bestimmung der —. Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen. 10./12. 1904.

22 i. F. 20133. **Leim**, Verfahren zur Herstellung von — aus Chromlederabfällen. Julius Fels, Berlin. 1./5. 1905.

57 b. B. 40668. **Schwarz-weiss- oder Mehrfarben-Negative und -Positive**, Verfahren zur Herstellung von photographischen — mit gewolltem gegenseitigen Helligkeitsverhältnis ihrer den verschiedenen Farben entsprechenden Teile. Charles Louis Adrien Brasseur, Berlin. 8./8. 1905.

78 c. M. 26575. **Sprengstoffe**, Verfahren zur Herstellung von —. Armand Müller-Jacobs, Armand-Heights, V. St. A. 12./12. 1904.

Klasse:

23. April 1906.

1 a. W. 24169. **Erzschlämme**, Verfahren u. Vorrichtung zur Aufbereitung von — auf wandernden Bahnen, welche mit Öl, Fett oder dgl. belegt sind und mit Wasser berieselt werden. Jacob David Wolf, London. 24./7. 1905.

12 o. B. 39675. **Anthracenderivate**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 5./4. 1905.

12 o. W. 23434. **Jodmethyl und Jodäthyl**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Weinland u. Dr. Karl Schmidt, Tübingen. 16./2. 1905.

12 p. C. 14024. **5-Oxynaphtomonoaminobenzaldehydin-7-sulfosäure**, Verfahren zur Darstellung der —; Zus. z. Anm. C. 13534. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 23./10. 1905.

12 q. F. 19686. **Arylaminoanthrachinone**, Verfahren zur Darstellung von — und deren Derivaten. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 9./1. 1905.

12 q. Z. 4331. **Lecithin**, Verfahren zur Herstellung eines lecithinhaltigen Präparates bezw. zur Gewinnung von freiem —. Dr. Ernst Ziegler, Charlottenburg. 16./9. 1904.

21 g. R. 22011. **Röntgenlichtmenge**, Verfahren zur Bestimmung der —; Zus. z. Anm. R. 20498. Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen. 8./12. 1905.

22 d. T. 10789. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung rötlicher —. Dr. Viktor Traumann, Würzburg. 7./11. 1905.

42 l. F. 19300. **Milchfettbestimmung**, Verfahren zur volumetrischen — durch alkalische Lösungen. Paul Funke & Co., Berlin. 15./9. 1904.

78 c. R. 19197. **Schiesspulver**, Verfahren zur Herstellung eines rauchschwachen —. Oskar Robrecht, Berlin. 28./1. 1904.


Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. BERLIN NW. Luisenstr. 58.

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes [61]
Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.

Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D. R. G. M.

Viele andere Neuheiten!

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

Als Sonderausgabe aus den »Berichten der Deutschen Chemischen
schaft« erschien:

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild,
im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft
verfasst von

Jacob Volhard und Emil Fischer.

284 Seiten in 8° mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im

Preis 9 Mark.

Carl Postranecky, Dresden-Löbta

Apparate- und Maschinenbauanstalt, Kupferschmiede – Kesselschm

Apparate
für die chemische Gross- und Klein-Indust



Extraktions-Apparate für Laugen,
fast ohne Lösungsmittelverlust arbeitend,
D. R.-Pat. a.

Vakuum-Apparate
Verdampf-Apparate
Extrakteure für alle Zwecke
Rektifizier-Apparate
Dampf-Kochkessel aller Art etc. etc.





[49]

CHEMIE (org. od. an., Nahrungsmittelchem., Ba
Wer fert. mir wissensch. Arb. zu lit. Zw.? Fert.
Off. u. R. G. 4595 Rudolf Mosse, Potsdamerstr. 3

Platin-Ankauf

Platinabfälle, Crapons u.
r. GM. 2,70, sofortige Kasse.

H. Mittrup,
[94] Düsseldorf, Kaiser Wilhelm

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., K

In unserem Verlage ist erschienen

A. Marcuse,

Die atmosphärische L

Eine allgemeine Darstellung ihres Wese
Eigenschaften und ihrer Bedeutung

77 Seiten. gr. 8. 1896.

Preis 2 Mark.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse,

Khem Ja

Nr. 19. S. 1517—1588.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 1. 9. Mai.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Organische Chemie.

Physiologische Chemie.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 19. 9. Mai.

Apparate.

E. Wedekind, *Magnesiageräte bei hohen Temperaturen.* (Vgl. K. ARNDT, S. 1213.) Bei Verss. bei den Temperaturen des elektrischen Lichtbogenofens nahm ein *Magnesiatiegel* der Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin beim schroffen Temperaturwechsel (von Zimmertemperatur auf 2000—3000°) keinen Schaden, das eingefüllte, schwer schmelzbare Eisenborid FeB war vollständig geschmolzen, haftete jedoch hartnäckig an den Gefäßwandungen. Nach nochmaligem, hohem Erhitzen mit der Schmelze und Erfassen mit der Zange zerbrach der *Tiegel.* Hocherhitzte Magnesiageräte müssen daher langsam abgekühlt werden. — „Reine Magnesia" ist ein sehr schlechter Wärmeleiter, es empfiehlt sich daher, Geräte daraus nicht zu schnell und möglichst gleichmäßig zu erhitzen; sie ist sehr sauber, schm. sehr schwer, wird dabei kristallinisch und ist für Verss. im elektrischen Ofen sehr empfehlenswert, da auch der Schmelze anhaftende Magnesiareste leicht entfernbar sind. — Ein *Reagensrohr aus Magnesia* bewährte sich beim Erhitzen auf der Bunsenflamme, sowie im Gebläse sehr gut; beim Erhitzen im feuerfl. Thermit brach es oberhalb der glühenden M. ab, der untere Teil wurde durch den Druck der erstarrenden Schmelze zum Teil zertrümmert. Ein schmales Röhrchen und ein kurzes *Schiffchen* aus Magnesia strahlten, auf dem Gebläse, dann in der Knallgasflamme erhitzt, ein blendendes Licht aus; das mit Manganantimonid gefüllte Röhrchen wurde minimal gekrümmt, zeigte aber eine Anzahl Sprünge. Das Schiffchen war spröde, von rauher Oberfläche, es gelang, in ihm pulverförmiges Eisenborid zu einer Kugel zusammenzuschmelzen. — *Tiegel aus Magnesit* sind für Lichtbogenverss. zu spröde und brüchig, dagegen haben sich Blöcke aus ähnlichem Material von der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt sehr gut bewährt, besonders wenn sie in starke eiserne Bänder eingespannt wurden. (Chem.-Ztg. **30**. 329. 11/4. Tübingen.) BLOCH.

Kurt Arndt, *Über Thermostaten.* Übersicht über die wichtigsten Methoden zur Erzeugung konstanter tiefer, mittlerer u. hoher Temperaturen, über Dampf- u. vor allem Flüssigkeitsbäder, Regulatoren, Rührer und Heizmethoden. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 255—63. 15/2.) BLOCH.

M. C. Schuyten, *Temperaturschwankungen im Innern eines Trockenschrankes.* Organische Doppelsalze, wie Quecksilberphenyldimethylpyrazolonbromid (Bull. Acad. roy. Belgique **1897**. 825; C. **97**. II. 614), schmolzen im Trockenschrank, auch wenn das Thermometer des Trockenschrankes die Temperatur des richtigen F. noch nicht erreicht hatte. Die Ursache ist, daſs die inneren Metall- oder Porzellanwände und die Horden des App. höhere Temperatur haben als die geheizte Luft, und so den trocknenden Körper höher erhitzen als die Luft. Das zeigt sich auch darin, daſs flüchtige Substanzen sich rascher verflüchtigen, wenn sie direkt mit den Horden in Berührung kommen. Von dem Vf. an einem elektrisch geheizten Trocken-

schrank angestellte Verss. (s. Original) ergaben, dafs auch die Luft in demselben unter sogenannten normalen Bedingungen nicht in jedem Punkt ihres Raumes ein und dieselbe Temperatur hat. Die jetzt gebräuchliche Methode zur *Bestimmung der Temperatur im Trockenschrank* ist daher nicht richtig. (Chem.-Ztg. **30**. 369—70. 21/4. Antwerpen.) Bloch.

Arthur Edwin Hill, *Neue Form einer Calciumchloridröhre für die Elementaranalyse.* Nebenstehende Form des *Chlorcalciumrohres* (Fig. 52) enthält ein Ableitungsrohr *A*, eingeschmolzen bei *D* in das weitere Rohr *B*, an dem die übliche Kondensationskugel *E* angebracht ist. Zum Füllen von *A* u. *B* mit $CaCl_2$ wird der App. gestürzt, dann Glaswolle in den oberen Teil von *A* u. *B*, dann $CaCl_2$ und wieder Glaswolle eingeführt; bei *G* wird der App. durch einen versiegelten Kork verschlossen. — Die Vorteile des App. sind: Kompaktheit gegenüber den U-Röhren (Vermeidung der schwachen Biegestellen), doppelte Wirkungsfähigkeit bei kleinen Mengen $CaCl_2$ (Gewicht des gefüllten App. 25—30 g), leichte Füllbarkeit und bequemes Entleeren, gleichmäfsige Verteilung des Wasserdampfstromes in *B* (erzielt durch Leerbleiben des Teiles von *B* oberhalb *E*), leichtes und rasches Reinigen vor der Wägung. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 87—88. 22/3.) Bloch.

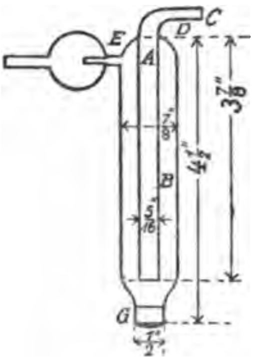


Fig. 52.

C. Glatzel, *Intensivdoppelkühler mit geteilter Zuführung des Kühlwassers.* Bei dem sowohl als Destillationskühler (besonders beim Arbeiten mit niedrig sd. Fll.), wie auch als Rückflufskühler verwendbaren App. ist die Leitung des Kühlwassers aufserhalb des *Kühlers* durch ein Dreiwegestück so geteilt, dafs ein Teil des W. von unten ab wie gewöhnlich das Kühlrohr umspült, der andere Teil aber schon unten durch die Wandungen des Kühlmantels und des Kühlrohres geführt wird und so in k. Zustand eintritt, während bei Doppelkühlung durch den einseitig eintretenden Wasserstrom zu einem Teil der Kühlung bisher schon vorgewärmtes W. benutzt wurde. Oben vor dem Ausflufs führt die Innenleitung wieder mit der Aufsenleitung zusammen. — Zu beziehen von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin. (Chem.-Ztg. **30**. 330. 11/4.) Bloch.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alfred W. Porter, *Über den Umkehrpunkt für eine Flüssigkeit, die durch einen porösen Pfropfen streicht, und über seine Anwendung zur Prüfung von Zustandsgleichungen.* Nach Rose-Innes (Philos. Mag. [5] **19**. 227) gilt für die Temperaturänderung, die beim Joule-Thomson-Effekt auftritt, die empirische Gleichung $A - \frac{B}{T}$. Hiernach mufs es für jeden Stoff eine Temperatur geben, bei welcher der Effekt sein Vorzeichen ändert. In der vorliegenden Abhandlung wird nun gezeigt, dafs es, je nach der Zustandsgleichung, die für das betr. Gas als gültig angenommen wird, nicht einen Umkehrpunkt geben mufs, sondern jedem beliebigen Druck ein solcher entsprechen mufs. Möglicherweise können für denselben Druck auch 2 Umkehrpunkte existieren. Die Durchrechnung zeigt, dafs

verschiedene Zustandsgleichungen, die alle brauchbare Annäherungen für das wirkliche Verhalten der Gase geben, zu ganz verschiedenen Umkehrpunkten führen. Man kann daher aus der experimentellen Best. derselben ein Kriterium für die relative Gültigkeit der Zustandsgleichung gewinnen. (Philos. Mag. [6] **11**. 554—68. April.) Sackur.

A. Byk, *Zu den Ableitungen der Phasenregel.* Wind (Z. f. physik. Ch. **31**. 390; C. **1900**. I. 325) hat behauptet, daſs die von Nernst in dessen „Lehrbuch der theoretischen Chemie" gegebene Ableitung der Phasenregel im Gegensatz zu seiner eigenen unbefriedigend sei (cf. Z. f. physik. Ch. **43**. 113; C. **1903**. I. 1908). Vf. vergleicht beide Ableitungen eingehend. Während Wind für seinen Beweis den Vorzug gröſserer Voraussetzungslosigkeit in Anspruch nimmt, zeigt Vf., daſs dies nicht zutrifft, sondern daſs die von Nernst vorausgesetzte Existenz von Zustandsgleichungen auch für die Windsche Ableitung Vorbedingung ist. Die Annahme Nernsts, daſs wenigstens in einer Phase alle unabhängigen Bestandteile zugegen sind, ist eine sehr wahrscheinliche Hypothese, die für die gasförmige Phase übrigens streng bewiesen ist. Winds Beweisführung ist komplizierter und hat keine groſsen Vorteile gegenüber der von Nernst. (Z. f. physik. Ch. **55**. 250—56. 6/4. 1906. [Nov. 1905.] Berlin.) W. A. Roth-Greifswald.

Otto Rohde, *Über Oberflächenfestigkeit bei Farbstofflösungen, über lichtelektrische Wirkung bei denselben und bei den Metallsulfiden.* I. Teil. Lsgg. von *Fuchsin* und *Methylviolett* in W. bilden bei längerem Stehen feste Oberflächenschichten von grüner Farbe und Metallglanz. Durch Zerreiſsen der Schicht mit einem Schwimmer, der an einem Torsionskopf befestigt ist, kann die Festigkeit derselben bestimmt werden. Die Festigkeit wächst mit dem Alter der Schicht und wird schlieſslich konstant. Dieser konstante Wert entspricht der B. einer Haut festen Farbstoffs und ist um so gröſser, d. h. diese Haut ist um so dicker, je konzentrierter die Lsg. ist. Lichtelektrische Verss. nach dem Verf. von Elster u. Geitel deuten gleichfalls auf eine kontinuierliche Veränderung der Oberfläche mit dem Alter der Lsg. Die Schichtbildung beruht offenbar darauf, daſs die Oberfläche mit der Zeit konzentrierter wird und schlieſslich festen Farbstoff ausscheidet. Das bestätigt der Vergleich der lichtelektrischen Wrkg. der abgehobenen Oberflächenhaut und des festen Farbstoffs. Alkoh. Lsgg. zeigen die Schichtbildung nicht, die also nicht auf Verdunstung, sondern auf Zusammenwirken von Lösungsmittel und Gelöstem, wahrscheinlich auf die bei der Oberflächenspannung tätigen Molekularkräfte zurückzuführen ist.

II. Teil. Die gleichen Verbb. verhalten sich lichtelektrisch oft verschieden. Eingehende Verss. mit einer Reihe von Metallsulfiden in Form der Mineralien, in Pulver-, sowie in Pastillenform zeigen, daſs nicht die Art der Darst. der Substanz, wohl aber deren Oberflächenbeschaffenheit (Rauhigkeit) und deren D. für die Gröſse des lichtelektrischen Effekts maſsgebend sind. Durch das Pressen der gefällten Sulfide von Pb, Zn, Sb unter 8000 Atmosphären Druck zu Pastillen gehen die Pulver in kristallinische Modifikationen über und zeigen nun völlig anderes lichtelektrisches Verhalten. (Ann. der Physik [4] **19**. 935—59. 10/4. [17/1.] Kiel. Physik. Univ.-Inst.) W. A. Roth-Greifswald.

P. S. Barlow, *Der osmotische Druck von alkoholischen Lösungen.* Nach Tammann diffundiert A. durch eine Ferrocyankupfermembran entgegen dem osmotischen Druck. Zur Messung des osmotischen Druckes von alkoh. Lsgg. muſs man daher sich anderer Membrane bedienen. Zunächst wurden Verss. mit einer tierischen Blase und Lsgg. von LiCl, *Methyloxalat* und *Kampfer* in absol. A. angestellt. Nur

die Lsgg. von SiCl und Kampfer gaben überhaupt einen osmotischen Druck, der aber weit hinter dem zu erwartenden zurückblieb, weil diese Membran nicht im entferntesten sich als halbdurchlässig erwies. Auch mit Guttapercha als Membran wurden von LiCl-Lsgg. nur Bruchteile des berechneten osmotischen Druckes erhalten. Sorgfältige Verss. mit völlig wasserfreiem A. führten zu demselben Resultat; in einer 0,089-n. Lsg. ist der osmotische Druck ein Maximum, nämlich 208 mm Hg (an Stelle von 1660 mm berechnet). Gleichzeitig wurde die Leitfähigkeit von LiCl-Lsgg. in A. gemessen; diese steigt stark mit der Konzentration an. Die Membran ist für LiCl-Lsgg. nicht ganz undurchlässig, doch kann die geringe Durchlässigkeit nicht als hinreichende Ursache für das starke Abweichen von der Theorie angesehen werden. Wahrscheinlich tritt eine Polymerisation des gel. Stoffes oder eine komplizierte Anlagerung des gel. Stoffes an das Lösungsmittel ein. Man ist noch weit davon entfernt, eine Theorie der nicht wss. Lsgg. aufstellen zu können. (Philos. Mag. [6] **11.** 595—604. April.) SACKUR.

P. Walden, *Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. III. Teil. Innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen.* (Vgl. Z. f. physik. Ch. **46.** 103; C. **1904.** I. 573 und ferner S. 536.) JONES und CARROL (Amer. Chem. J. **32.** 521; C. **1905.** I. 578) haben die DUTOIT-ASTONsche Hypothese von der Abhängigkeit der Dissociationskraft von der Associationskraft des Lösungsmittels für 4 Substanzen zutreffend gefunden, während Vf. wiederholt nachgewiesen hat, dafs diese Hypothese unzulässig ist. — Um über die Frage nach dem Einflufs der inneren Reibung auf die Gröfse des Leitvermögens Klarheit zu gewinnen, bestimmt Vf. für eine grofse Reihe von Lösungsmitteln, deren Leitvermögen gut bekannt ist, die Viskosität η und deren Temperaturkoeffizienten a nach der POISEUILLE-OSTWALDschen Methode.

I. Reine Lösungsmittel. Es wird für 40 organische Verbb. η_0, η_{25} und a bestimmt. Die Viskosität nimmt mit steigender Temperatur durchweg ab, doch hat a für jedes Solvens einen charakteristischen Wert. Für zahlreiche Lösungsmittel gilt annähernd folgende Beziehung zwischen Viskosität und deren Temperaturkoeffizient: $\frac{\eta_{25}}{a} = 0,43$. Die Viskosität ist eine konstitutive Eigenschaft; in homologen Reihen nimmt η mit dem Mol.-Gew. zu und steigt besonders durch Eintritt des Benzolkerns. Die Werte von η lassen keinen Zusammenhang mit der DE., mit dem Molekularvolumen oder dem Associationsfaktor erkennen.

II. Gemische der Ionisierungsmittel, und zwar von *Milchsäure* und *Acetonitril* und von *Aceton* und *Cyanessigsäuremethylester* werden auf ihre D. und Viskosität untersucht. Die innere Reibung der Gemische wird viel kleiner gefunden, als sich additiv berechnen würde. Das deutet auf eine konstitutive Veränderung des einen Lösungsmittels durch das andere, und zwar auf eine Tautomerisierung oder eine Verminderung des Associationsgrades desselben. Im Einklang mit dieser Annahme wird die Diskrepanz bei Temperatursteigerung kleiner. Wegen der grofsen Empfindlichkeit der Viskosität für geringe Beimengungen ist die Best. von η_0 für Reinheitsprüfungen von Wert.

III. Salzlösungen. Für die Viskosität wurden die Messungen an den reinen Substanzen durchgeführt, während sich die Daten für die Leitfähigkeit Λ_∞ auf sehr verd. Lsgg. des als „Normalelektrolyten" angenommenen $N(C_2H_5)_4J$ (vgl. S. 536) in diesen Ionisierungsmitteln beziehen. Um die Werte von η und Λ_∞ vergleichbar zu machen, mufs erst bewiesen werden, dafs die Viskosität sehr verd. Lsgg. gleich ist der des reinen Lösungsmittels. Das wird tatsächlich an einer Reihe von Lsgg. des „Normalelektrolyten" in einigen organischen Lösungsmitteln gezeigt. — Abnormales Verhalten zeigen Lsgg. von HgJ_2 und $HgCl_2$ in Acetonitril,

deren Leitfähigkeiten sehr empfindlich gegen Zeit und Wärme und je nach der Vorgeschichte der Lsgg. verschieden sind („Altern" der Lsg.).

IV. Allgemeine Ergebnisse. Das grofse Zahlenmaterial für η und Λ_∞ wird in einer Tabelle zusammengestellt und es ergibt sich folgende Beziehung: Unter Anwendung des gleichen „Normalelektrolyten" $N(C_2H_5)_4J$ ist für alle untersuchten Lösungsmittel das Prod. aus der Viskosität und dem Grenzwert der Leitfähigkeit gleich, unabhängig von der Temperatur oder von der Natur des Lösungsmittels, und zwar ist $\eta_\infty^0 \cdot \Lambda_\infty^0 = \eta_\infty^{25} \cdot \Lambda_\infty^{25} =$ Konst. $= 0{,}700$. Nach dieser Gleichung läfst sich aus der inneren Reibung η der Grenzwert der Leitfähigkeit Λ_∞ berechnen. Abweichungen von der Konstanten 0,700 finden sich bei *Formamid*, *Milchsäurenitril* und *Glykol*, für die aber die Λ-Werte unsicher sind, sowie bei Wasser, das eine besondere Stellung einnimmt. Das Prod. $\eta \cdot \Lambda$ ist von der Temperatur unabhängig, da allgemein für ein Lösungsmittel die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Viskosität praktisch identisch sind. Aus der obigen Beziehung ist zu schliefsen, dafs für die Gröfse der Ionenbeweglichkeit (für Λ_∞) nicht die Reibung der Ionen, sondern die Reibung der Flüssigkeitsteilchen mafsgebend ist, die, wie man annehmen kann, dem wandernden Ion associiert sind. (Z. f. physik. Ch. **55**. 207—49. 6/4. 1906. [Okt. 1905.] Riga. Physik.-chem. Inst. des Polytechnikums.)

W. A. Roth-Greifswald.

Eugene C. Bingham, *Viskosität und Fluidität.* Der Vf. hat gemeinsam mit Jones gezeigt (S. 522), dafs zwischen der Leitfähigkeit einer Lsg. in einem Lösungsmittelgemisch u. ihrer Fluidität ein inniger Zusammenhang besteht. Die einfachste Annahme ist, dafs sich die Fluidität eines Gemisches zweier Fll. ebenso aus den Fluiditäten der einzelnen Komponenten additiv zusammensetzt, wie dies z. B. die Leitfähigkeit eines Gemisches von Elektrolyten tut, vorausgesetzt, dafs die beiden Fll. bei der Mischung keine neuen Molekularaggregate bilden. Dann ist in bekannter Bezeichnungsweise $\Phi = m_1 \Phi_1 + m_2 \Phi_2$, wenn m_1 u. m_2 in Prozenten ausgedrückt werden, d. h. Φ ist eine lineare Funktion der Zus. Diese Beziehung kann dann nicht für die *Viskosität* η gelten, denn es ist $\frac{1}{\eta} = \frac{m_1}{\eta_1} + \frac{1-m_1}{\eta_2}$, d. h. die Viskosität η einer Mischung ist eine hyperbolische Funktion der Zus. Sind η_1 u. η_2 nur wenig voneinander verschieden, so ist die Hyperbel nahezu eine gerade Linie. Diese Beziehungen werden an dem grofsen Tatsachenmaterial, das durch die Versuche von Linebarger (Am. J. Science, Silliman [4] **2**. 331) und Thorpe und Rodger (J. Chem. Soc. London **71**. 361; C. **97**. 674) vorliegt, geprüft. Für Gemische mit W. gelten sie nicht, weil W. mit allen Fll., mit denen es sich mischt, Verbb. bildet, dagegen erweist sich ihre Richtigkeit für eine grofse Anzahl von organischen Gemischen. Bei einigen von diesen, z. B. Chlf. und Ä., treten Abweichungen auf, gleichzeitig haben aber Thorpe und Rodger für diese beiden Fll. eine beträchtliche Wärmeentw. und Kontraktion beim Vermischen, also sichere Anzeichen einer entstehenden Verb. nachgewiesen.

Ferner wird für eine grofse Anzahl organischer Fll. die Änderung der Fluidität mit der Temperatur nach Verss. von Thorpe u. Rodger (Phil. Trans. of the Roy. Soc. **185**. A. 307. 1894) berechnet. Diese Rechnung stützt die Annahme von Kohlrausch, dafs die Fluidität einer Fl. sich asymptotisch beim Abkühlen der Null nähert. In homologen Reihen nimmt bei konstanter Temperatur die Fluidität mit wachsendem Molekulargewicht ab. Nur bei höheren Temperaturen sind die Fluiditätstemperaturkurven nahezu geradlinig, da sie wahrscheinlich hyperbolisch sind. Daher kann die gewöhnlich angenommene Form der Viskositätskurve $\eta = \frac{C}{s + at + bt^2}$ nicht streng richtig sein, da sie zu einer parabolischen Form der

Fluiditätskurve führt. Auch dieser Schluſs ist schon von KOHLRAUSCH gezogen worden. (Amer. Chem. J. **35**. 195—217. März 1906. [September 1905.] Leipzig.)
SACKUR.

E. F. Burton, *Über die Eigenschaften von elektrisch dargestellten, kolloidalen Lösungen.* Nach BREDIG enthalten die durch elektrische Zerstäubung dargestellten kolloidalen Lsgg. negativ geladene Metallteilchen. Es ist der Gegenstand der vorliegenden Unters., über den Ursprung dieser Ladung Rechenschaft zu geben. Zu diesem Zwecke wurden die Lsgg. nach der Vorschrift von BREDIG hergestellt. Das benutzte W. wurde durch Dest. von gewöhnlichem, destilliertem W. nach Zusatz einer Spur $KHSO_4$ in einem Silbergefäſs gewonnen. Die Gröſse der Kolloidteilchen wurde berechnet durch Zählung ihrer Anzahl in einem gegebenen Volumen. Hierzu diente ein im Prinzip dem Ultramikroskop ähnlicher von MOUTON u. COTTON angegebener App. [Rev. Gén. des Sciences **14**. 1184 (1903)]. In einer Ag-Lsg., die 6,8 mg Ag in 100 ccm enthielt, wurden z. B. im cmm 300 Teilchen gezählt. Wird die D. eines Teilchens zu 10,5 angenommen, so berechnet sich sein Radius im Mittel zu $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm. Für andere Lsgg. von Ag, Au und Pt lag der Radius stets zwischen 2 und $6 \cdot 10^{-5}$ cm. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen im elektrischen Felde bewegen, wurde nach dem Verf. von HARDY gemessen (Journ. of Physiology **29**. 26; C. **1903**. II. 1357). Die folgende Tabelle enthält das Vorzeichen ihrer Ladung und ihre Geschwindigkeit in cm pro Sek. bei einem Spannungsgefälle von 1 Volt pro cm:

Metalle	Ladung	v	Metalle	Ladung	v
Pt	—	$20{,}3 \cdot 10^{-5}$	Bi	+	$11{,}0 \cdot 10^{-5}$
Au	—	$21{,}6 \cdot 10^{-5}$	Pb	+	$12{,}0 \cdot 10^{-5}$
Ag	—	$23{,}6 \cdot 10^{-5}$	Fe	+	$19{,}0 \cdot 10^{-5}$

Für verschiedene Temperaturen ist das Prod. der Geschwindigkeit und der Viskosität des W. konstant. Nur die Lsgg. der ersten 3 Metalle sind stabil, während die Lsgg. der positiv geladenen Metalle sich in wenigen Tagen klären. Die positive Ladung der unedlen Metalle kann vielleicht durch die B. von Hydroxyden erklärt werden. Diese Vermutung wird wahrscheinlich gemacht durch die B. von kolloidaler Metalllsg. in Alkoholen. Alle Metalle, die unedler sind als Ag, nehmen in *Methyl-* u. *Äthylalkohol* eine positive Ladung auf, da diese, ebenso wie W., eine ersetzbare Hydroxylgruppe enthalten. Die Edelmetalle dagegen geben in diesen Lösungsmitteln keine kolloidalen Lsgg. Sie bedürfen offenbar ein ersetzbares H-Atom. Dementsprechend können sie in *Äthylmalonat* zu beständigen, kolloidalen Lsgg. zerstäubt werden, die unedlen dagegen nicht. Ihr Verhalten im elektrischen Feld ist durchaus ähnlich wie das der wss. Lsgg. Die Konstitution einer kolloidalen Lsg. ist demnach folgendermaſsen aufzufassen, z. B.: $n Pt + HOH = Pt_nH + OH$; die Verb. Pt_nH ist teilweise dissociiert, sendet positive $H^{\cdot}$-Ionen in die Lsg. und ladet sich negativ auf. Das Umgekehrte gilt für die unedlen Metalle, die mit Hydroxyl z. B. die Verb. Pb_nOH bilden. Berechnet man aus den Geschwindigkeiten u. den Dielektrizitätskonstanten der Fll. die Potentialdifferenzen zwischen den Metallteilchen u. der Fl., so ergibt sich eine Abhängigkeit derselben von der Natur der Fl. Die Dielektrizitätskonstante von Äthylmalonat wurde nach der NERNSTschen Methode zu 10,7 bestimmt. (Philos. Mag. [6] **11**. 425—47. April 1906. [Sept. 1905.] Cavendish Lab.)
SACKUR.

H. A. Wilson und **E. Gold**, *Über das Leitvermögen von Flammen von Salzdämpfen für rasche Wechselströme.* Es wurde der Strom zwischen 2 Platinelektroden

in einer Bunsenflamme gemessen, die verschiedene Beträge von Alkalisalzdämpfen enthielt. Die Frequenz des Wechselstromes variierte von 7,14·10⁴—6,2·10⁶ pro Min. Die Versuchsanordnung war der früher von WILSON zur Messung von Gleichströmen in Flammen benutzten nachgebildet [Phil. Trans. Roy. Soc. A. **192** u. **193** (1899)]. Die Flamme verhält sich wie ein isolierendes Medium mit hoher Induktionskapazität. Die scheinbare Kapazität der Elektroden variiert mit der Quadratwurzel der Leitfähigkeit desselben Salzdampfes für Gleichstrom. Hieraus folgt, daſs die negativen Ionen aller Salze dieselbe Beweglichkeit besitzen. Die scheinbare Kapazität wächst ferner umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der im Maximum angelegten Potentialdifferenz und ist unabhängig von der Wechselzahl. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Theorie der Gasionen, wenn man annimmt, daſs die Geschwindigkeit der positiven Ionen und die Trägheit und der Reibungswiderstand der negativen Ionen zu vernachlässigen sind gegenüber den Wrkgg., die durch die Anzahl der Ionen in ccm hervorgebracht werden. In jedem Augenblicke ist von 30 Salzmolekeln in der Flamme nur eines ionisiert, aber jede Molekel wird in der Sekunde wahrscheinlich mehrere Millionen Male ionisiert und wiedergebildet. Die in Salzdämpfen beobachteten Gleichströme sind viel schwächer als die nach der Anzahl der in der Sekunde gebildeten Ionen maximal möglichen. (Philos. Mag. [6] **11**. 484—505. April.) SACKUR.

W. H. Bragg und **R. D. Kleemann**, *Über die Wiedervereinigung von Ionen in Luft und anderen Gasen.* Sind in einem ccm Luft *p* positive und *n* negative Ionen, so tritt in der Zeit dt eine Wiedervereinigung ein, gemäſs $\alpha \cdot n \cdot p \cdot dt$. Die Stromstärke hängt daher von der angelegten Spannung u. dieser Wiedervereinigung ab. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist jedoch nach den bisherigen Verss. nur eine unvollständige, und Vf. sucht, durch neue Verss. die Differenzen aufzuklären. Diese führen zu dem Schluſs, daſs auch zwischen den neu gebildeten Ionen u. den Atomen, von denen sie abgetrennt sind, eine Wiedervereinigung eintritt, u. zwar proportional der in der Zeiteinheit gebildeten Anzahl Ionen. Sie ist ferner unabhängig von der Form der Ionisierungskammer, steigt mit dem Drucke und variiert beträchtlich mit der Natur des Gases. Der Einfluſs dieser neuen Art der Wiedervereinigung wird bemerkbar, wenn die Anzahl der Ionen im ccm klein ist gegen die jeweilig neu gebildeten, wenn also die gewöhnliche Wiedervereinigung gegen diese neue Art zu vernachlässigen ist. Dies ist der Fall, wenn durch eine hohe Potentialdifferenz die Ionen nahezu vollständig entfernt werden.

Zu den Verss. wurde $RaBr_2$ und dann RaC als Ionisierungsquelle benutzt und die Stromspannungskurven in Luft und Äthylchlorid gemessen. Letzteres wurde gewählt, weil es die schon früher bei CO_2 beobachtete Eigentümlichkeit besitzt, daſs der Sättigungsstrom erst bei sehr hohen Spannungen erreicht wird. Es ergab sich in Übereinstimmung mit der oben entwickelten Theorie, daſs das Verhältnis von Stromstärke zu Sättigungsstrom von dem Abstande der Elektroden unabhängig ist. Die Form der Kurve ist nur von der Gröſse des Gasdruckes abhängig, die Gesamtionisation ist in Äthylchlorid gröſser als in Luft. (Philos. Mag. [6] **11**. 466—84. April.) SACKUR.

H. E. Hurst, *Erzeugung von Ionen durch Zusammenstoſs und Funkenpotentiale in Kohlendioxyd und Stickstoff.* TOWNSEND hat eine Theorie über die Entstehung von Ionen in Gasen aufgestellt und sie durch Verss. in Luft und H_2 gestützt (Philos. Mag. [6] **6**. 358; **8**. 738; C. **1905**. I. 136). Die vorliegende Abhandlung enthält die Fortsetzung unter Anwendung von CO_2 und N_2. In einer ersten Versuchsreihe wurde der Strom zwischen zwei Metallplatten, von denen die eine durch

ultraviolettes Licht bestrahlt wurde, unter Variation des Gasdruckes, des Abstandes und der Potentialdifferenz gemessen und die früher abgeleiteten Formeln bestätigt. Dann wurde das niedrigste Potential bestimmt, bei dem ein Funken überspringt u. ebenfalls Übereinstimmung mit der Theorie erzielt. Aus den erhaltenen Zahlenwerten folgt, dafs die positiven Ionen in N_2 kleiner sind als in CO_2, wenn die negativen Ionen gleiche Gröfse haben. (Philos. Mag. [6] **11.** 535—53. April. Hartford College. Oxford.) SACKUR.

J. H. Jeans, *Über die Konstitution des Atoms.* Im Anschlufs an die Überlegungen LORD RAYLEIGHS über dieses Thema (S. 807) weist der Vf. auf einige Schwierigkeiten hin, zu welchen diese führen, und erinnert an die Lsg., die er früher für dieses Problem als möglich angegeben hat (Philos. Mag. [6] **2.** Novbr. 1901). Die Einzelheiten seiner Ausführungen sind kurz nicht wiederzugeben. (Philos. Mag. [6] **11.** 604—7. April. [24/1.] Princeton.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux, *Einige Reaktionen und neue Verbindungen des Fluors.* Vf. stellt Fluor nach der Methode von MOISSAN durch Elektrolyse von wasserfreiem Halogenwasserstoff dar. Das Gas enthielt immer etwas Sauerstoff, der an der Anode entsteht, selbst wenn der Strom schon lange Zeit hindurchgegangen ist. Bei der Einw. von Fluor auf Jod wurde stets nur das *Pentafluorid*, JF_5, nie ein höheres Fluorid erhalten. Flüssiges Fluor löst weder Jod, noch reagiert es damit. Neu dargestellt wurde *Bromfluorid*, das nach der Analyse die Zus. BrF_3 hat, die inzwischen von LEBEAU (S. 317) bestätigt worden ist. Flüssiges Fluor wirkte auf festes Brom gar nicht ein. Ein höheres Fluorid wurde nicht erhalten. Vf. untersucht ferner die schon von MOISSAN durch Einw. von Fluor auf Selen und Tellur erhaltenen, festen Fluoride. Dieselben erwiesen sich als schlecht charakterisiert und ergaben keine einheitlichen Analysenresultate. Dagegen wurden *Selenhexafluorid*, SeF_6, und *Tellurhexafluorid*, TeF_6, durch Einw. bei —78° als Gase gewonnen. Tellurhexafluorid riecht unangenehm und wird von W. langsam aber vollständig unter B. von H_2TeO_4 zers. Selenhexafluorid ist beständiger. Beide Gase greifen Glas nicht an. Die Dampfdrucke von SF_6, SeF_6 u. TeF_6 wurden bestimmt. Die drei Kurven gleichen einander völlig. Die Punkte, bei denen die Drucke der festen Verbb. 760 mm werden, sind 211°, 234° u. 237,5° (abs.). Die FF. von SF_6 und SeF_6 liegen oberhalb dieser Temperaturen, der von TeF_6 dicht unter dem Kp. Die kritischen Temperaturen sind für SF_6 327° abs. (54°), für SeF_6 345,35° abs. (72,35°) u. für TeF_6 356,25° abs. (83,25°). Die Molekularvoluminia bei Temperaturen die gleichmäfsig von den FF. entfernt liegen, sind für alle drei Verbb. nahezu gleich. Das Brechungsvermögen der drei Verbb. zeigte keine einfache additive Beziehung zu denen der darin enthaltenen Elemente. Die Werte für das Brechungsvermögen vermindert um eine Konstante sind direkt proportional den DD. der Gase. (Proceedings Chem. Soc. **22.** 19—20. 29/1.; J. Chem. Soc. London **89.** 316—32. Febr. Edinburgh. Hariot-Watt College.) POSNER.

E. B. R. Prideaux, *Bemerkung über die Bildung von Ozon bei der Elektrolyse von Alkalifluoriden.* Es ist bisher nachgewiesen worden, dafs bei Elektrolyse von HF und Alkalifluoriden in wss. Lsg. H_2O_2 u. Hypofluoride nicht gebildet werden. Vf. hat beides bestätigt. Es ist ferner beobachtet worden, dafs Ozon bei der Elektrolyse gebildet wird, aber es ist die quantitative Menge noch nicht ermittelt worden. Vf. hat derartige Verss. angestellt und als gröfste Ausbeute 0,65 % O_3 in 20 Min.,

als niedrigste 0,096 in 4 Stdn. 20 Min. erhalten, bei einer Stromstärke von 10 Amp. pro qdm. Jedenfalls war in keinem Falle eine gröfsere Ausbeute als 1% in gesättigter Alkalifluoridlsgg. zu erhalten. (Chem. News **93**. 47. 2/2.) MEUSSER.

J. Cavalier, *Über die Pyrophosphorsäureverbindungen.* Um die Formel der Pyrophosphorsäure sicher zu stellen, hat Vf. aus dem Silbersalz und den entsprechenden Jodalkylen die neutralen *Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Amyl-* und *Allylester der Pyrophosphorsäure* dargestellt und deren Mol.-Gew. in Benzollsg. bestimmt. Die Pyrophosphorsäureester sind in der Hitze zersetzliche, nicht destillierbare Fll. von einem an den der Orthophosphate erinnernden Geruch. Die Verbb. sind l. in Bzl., CS_2, CCl_4 und Ä.; der Äthylester ist auch in W. l., doch reagiert die letztere Lsg. stark sauer, so dafs hier eine Verseifung, wahrscheinlicher aber eine B. von Orthophosphat eingetreten sein dürfte. Ausgenommen beim Isopropyl- und Allylester, die als sirupöse Fll. in teilweise zers. Zustande erhalten wurden, lieferte die Best. des Mol.-Gew. Werte, welche sehr gut mit der Formel $P_2O_7R_4$ übereinstimmten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 885—87. [9/4.*].) DÜSTERBEHN.

A. Winkelmann, *Bemerkungen zu der Abhandlung von O. W. Richardson, J. Nicol und T. Parnell über die Diffusion von Wasserstoff durch heifses Platin.* Die von diesen Forschern erhaltenen Resultate (Philos. Mag. [6] **8**. 1; C. **1904**. II. 401) stimmen mit früheren Bestst. des Vfs. (Ann. der Physik [4] **6**. 104; C. **1901**. II. 678) gut überein. Auch die Erklärung durch Annahme einer Dissociation des H_2-Moleküls ist die gleiche; die benutzten Formeln waren verschieden, doch lassen sich die beiderseitigen Resultate sowohl durch die RICHARDSONsche Formel, als auch durch die des Vfs. darstellen. Für den Betrag der Dissociationskonstanten K sind die Formeln sehr unempfindlich. Vf. hatte für K die Werte 0,64 und 0,81 angegeben, während RICHARDSON, NICOL und PARNELL, die in viel gröfserem Druckintervall arbeiten, $K = 0,08$ annehmen. Doch ist auch diese letztere Berechnung noch sehr unsicher. (Ann. der Physik [4] **19**. 1045—55. 10/4. [22/2.] Jena.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Horton, *Das elektrische Leitungsvermögen von Metalloxyden.* Das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten entscheidet gewöhnlich, ob das Leitvermögen eines Stoffes elektrolytischer oder metallischer Natur ist. Aus diesem Grunde wurde das Leitvermögen von Metalloxyden bei verschiedener Temperatur untersucht. Hierzu wurden Platten von 1 qcm Oberfläche und 1—2 mm Dicke aus den betreffenden Oxyden geformt u. zwischen Pt-Platten geprefst. Die Erhitzung erfolgte in einem geeigneten elektrischen Ofen, die Widerstandsmessung mittels der Brückenmethode und die Temperaturmessung mit dem Thermoelement. Bei CaO wächst das Leitvermögen stark mit der Temperatur, u. zwar nach demselben Gesetz, nach welchen nach WILSON u. RICHARDSON die Emission negativer Elektronen von seiner Oberfläche erfolgt. Während des Stromdurchganges tritt eine geringe Polarisation ein; dies beweist, dafs die Leitfähigkeit zum Teil elektrolytischer Natur ist, doch spricht die Form ihrer Veränderung mit der Temperatur dafür, dafs sie im wesentlichen wie bei den Metallen durch freie Elektonen verursacht wird. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden mit MgO, BaO, PbO, Bi_2O_3, NaO_2 u. SiO_2 (Quarz) erzielt. Bei CuO konnte keine Elektrolyse beobachtet werden.

Zur weiteren Unters., ob der Stromdurchgang durch Oxyde von einer Zers. begleitet ist, wurden Verss. von WEHNELT in gröfserem Mafsstabe wiederholt (Ann. der Physik **14**. 425; C. **1904**. II. 580). In einem Entladungsrohr wurde die Kathode mit dem Oxyd bedeckt. Wird dieses durch den Strom zersetzt, so mufs der Gasdruck im Innern der Röhre steigen. Bei CaO und BaO wurde eine O_2-Entw. äquivalent $^1/_{20000}$ des hindurchgeschickten Stromes, bei CuO gar keine Gasentw.

beobachtet. Die Leitung wird also durch freie Korpuskeln besorgt, deren Anzahl in Übereinstimmung mit den Resultaten von WEHNELT mit der Temperatur stark anwächst. Die im Anfange citierte Regel versagt also hier, wie in einigen anderen Fällen, die im einzelnen besprochen werden. Die NERNSTsche Ansicht, dafs das Leitungsvermögen erhitzter Metalloxyde elektrolytischer Natur ist, scheint also nicht zuzutreffen. (Philos. Mag. [6] **11.** 505—31. April. Cavendish Lab. Cambridge.)
SACKUR.

A. Duboin, *Über die Bariumjodmerkurate.* Eine in der S. 903 angegebenen Weise bereitete, gesättigte Bariumjodmerkuratlsg. besitzt die Zus. $BaJ_2 \cdot 1{,}33\,HgJ_2 \cdot 7{,}76\,H_2O$, die $D^{23,5}$. 2,76 und besteht aus einem Gemisch von 2 in 96%ig. A. l. Jodiden. Wird diese Fl. bei 70° mit HgJ_2 gesättigt, so erhält man beim Erkalten neben HgO kleine Kristalle von der Zus. $BaJ_2 \cdot 5\,HgJ_2 \cdot 8\,H_2O$, D^0. 4,63, die mit der Zeit selbst in zugeschmolzenen Röhren rot werden. Die Mutterlauge dieser Kristalle erstarrt bisweilen zu einem Kristallbrei, welcher ein Hydrat eines Salzes vorstellt, das auf 2 Mol. BaJ_2 3 Mol. HgJ_2 enthält. — Wird eine Lsg. von der Zus. $BaJ_2 \cdot 1{,}30\,HgJ_2 \cdot 10{,}41\,H_2O$ auf —9° abgekühlt, so scheidet sie ein Hydrat von der Formel $2\,BaJ_2 \cdot 3\,HgJ_2 \cdot 16\,H_2O$ in Form eines Haufwerkes von grofsen, viereckigen Prismen, D^0. annähernd 4, ab, die bei steigender Temperatur schm. — Eine Lsg. von der Zus. $HgJ_2 \cdot 1{,}07\,BaJ_2 \cdot 9{,}71\,H_2O$ läfst beim Verdunsten über H_2SO_4 sehr zerfliefsliche Prismen von der Formel $3\,BaJ_2 \cdot 5\,HgJ_2 \cdot 21\,H_2O$, D^0. annähernd 4,06, auskristallisieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 887—89. [9/4.*].) DÜSTERBEHN.

Gerald Tattersall Moody, *Das Rosten des Eisens.* Im Gegensatz zu dem Befund von DUNSTAN, JOWETT u. GOULDING (J. Chem. Soc. London **87.** 1548; C. **1905.** II. 1777) wurde keine Spur einer Rostbildung in Ggw. von Luft und Feuchtigkeit beobachtet, wenn CO_2 völlig fern gehalten wurde. Dagegen ruft schon eine geringe Menge CO_2 eine merkliche Sauerstoffabsorption hervor. Es bildet sich nicht ausschliefslich $Fe_2O_2(OH)_2$, sondern stets auch Ferrooxyd u. -carbonat; Eisen und CO_2 reagieren zunächst unter B. einer Ferroverb., die erst sekundär zur Ferriverb. oxydiert wird. Die Erfahrung zeugt daher gegen die Annahme der primären B. von H_2O_2. (Proceedings Chem. Soc. **22.** 101—3. [30/3.*].) SACKUR.

R. H. Weber, *Die Magnetisierbarkeit der Manganisalze.* In den HEUSLERschen Mangan-Aluminiumbronzen tritt Mn wahrscheinlich in Form von ***MnAl*** als Verb. des dreiwertigen Mn auf (cf. S. 817). Vf. untersucht nun Manganisalze auf ihre Magnetisierbarkeit und bestimmt nach der QUINCKEschen Methode den Molekularmagnetismus i_3 der Manganisalze im Vergleich zu den bekannten i_2-Werten der entsprechenden Manganosalze. Für *Manganiphosphat* ergibt sich im Mittel $\frac{i_3}{i_2} = 0{,}712$; $i_3 = 0{,}01084$. Für *Manganisulfat* $\frac{i_3}{i_2} = 0{,}756$; i_3 unsicher, aber $< 0{,}0115$. *Mangansuperoxydhydrat*, MnO_3H_2, in konz. HCl gel.: $\frac{i_3}{i_2} = 0{,}7133$; $i_3 = 0{,}01098$. Der Molekularmagnetismus der Manganisalze beträgt also etwa $^3/_4$ desjenigen der Manganosalze. Verbb. des Mn mit zweiwertigen Metallen könnten also eine noch gröfsere Magnetisierbarkeit haben als die HEUSLERschen Legierungen. (Ann. der Physik [4] **19.** 1056—70. 10/4. [23/2.] Heidelberg. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Thomas Vipond Barker, *Vergleichende kristallographische Studie der Perchlorate u. Permanganate der Alkalien und des Ammoniumradikals.* Die Perchlorate der Alkalien und des NH_4 bilden ebenso wie die Permanganate eine isomorphe

Gruppe. Sie sind orthorhombisch und lassen sich parallel zur Grundfläche u. zum Prisma spalten. Die Konstanten der $RbClO_4$ liegen zwischen denen der K- u. Cs-Salze. NH_4ClO_4 liegt in der Nähe des $RbClO_4$. Der Vergleich mit den Permanganaten ergibt, dafs der Ersatz des Cl durch Mn eine ähnliche Wirkung ausübt, wie der des S durch Se beim Übergang der Sulfate in die Selenate. Diese Tatsache beweist die Zugehörigkeit des Mn zur 7. Gruppe des periodischen Systems. Es wurden 5 Proben von isomorphen Mischungen von $KClO_4$ und $KMnO_4$ durchgemessen. Nur in einer einzigen, die nahezu die Zusammensetzung $K_2ClO_4MnO_4$ besafs, wurden abnorme Winkel gefunden, deren Werte aufserhalb derjenigen der Komponenten liegen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 111—12. [30/3.*].) SACKUR.

B. Walter, *Photographische Aufnahmen von Radiumkörnchen im eigenen Licht.* (Vorläufige Mitteilung.) Körnchen von $RaBr_2$ zeigen, im eigenen Licht photographiert, eine ungleichmäfsige Lichtentw., indem einzelne Stellen stärker, andere schwächer leuchten. Das dürfte auf die B. von Krateröffnungen an der Oberfläche infolge der Abgabe von Emanation zurückzuführen sein. (Ann. der Physik [4] **19**. 1030—31. 10/4. [Febr.] Hamburg. Physik. Staatslab.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Rutherford, *Die Verminderung der Geschwindigkeit eines α-Partikels beim Durchgang durch Materie.* Vf. hat früher angegeben, dafs die Wirksamkeit eines α-Partikels vom Radium *C* verschwindet, wenn es nach dem Passieren von 5 cm Luft nur noch 64% seiner Anfangsgeschwindigkeit besitzt (cf. S. 524 u. 1216). Neuere sorgfältige Verss. zeigen, dafs dieser kritische Wert der Geschwindigkeit 43% beträgt und nach dem Durchgang durch 7 cm Luft erreicht wird. Es soll noch untersucht werden, ob diesem Grenzwert tatsächlich reale Bedeutung zukommt. Das Verhältnis $\frac{e}{m}$ ist nach Absorption durch 5,5 ccm Luft dasselbe wie an der Oberfläche des aktiven Stoffes. (Philos. Mag. [6] **11**. 553—54. April. [27/2.] Mc GILL Univ. Montreal.) SACKUR.

A. S. Eve, *Die Absorption der γ-Strahlen von radioaktiven Stoffen.* Es soll entschieden werden, ob die von verschiedenen Stoffen ausgehenden γ-Strahlen unter gleichen Bedingungen zu einem gleichen Betrage absorbiert werden. Hierzu diente ein Goldblattelektroskop, welches von den verschiedenen, die Strahlen aussendenden Stoffen durch Pb-Schirm getrennt wurde. Zur Verwendung kommen als Strahlungsquelle Radiumbromid, Uraninit aus Joachimsthal, Uraniumnitrat, Thoriumnitrat, Radiothorium (dargestellt von HAHN), Aktinium von GIESEL, und Aktinium von DEBIERNE. Die von Radium, Pechblende, Thorium u. Radiothorium ausgesendeten γ-Strahlen haben denselben Absorptionskoeffizienten. Uranium sendet sehr wenige u. ziemlich leicht absorbierbare Strahlen aus, Aktinium aufser den α- u. β-Strahlen noch 2 Sorten durchdringende Strahlen, die verschiedene Absorptionskoeffizienten besitzen. Die γ-Aktivität des Radiothoriums, das noch nicht ganz rein ist, beträgt etwa das $12 \cdot 10^4$-fache der γ-Aktivität des Thoriums u. den $^1/_{100}$. Teil derjenigen des Radiums. Zum Vergleich von Aktivitäten von Erzen eignet sich eine Normalstrahlungsquelle von 1 kg Thoriumnitrat, das sich in einem dünnen Glasgefäfs von 16 cm Durchmesser von 1 cm Blei bedeckt befindet. Bei diesen Dimensionen beträgt die Selbstabsorption von γ-Strahlen durch das Thorium selbst etwa 18% der Gesamtstrahlung. (Philos. Mag. [6] **11**. 586—95. April 1906. [19/12. 1905.] Mc GILL Univ. Montreal.) SACKUR.

Stefan Meyer u. **Egon R. v. Schweidler**, *Bemerkung zu der Mitteilung der Frau Sklodowska Curie: „Über die Zeitkonstante des Poloniums", Nachtrag* (cf

S. 1225.) Die Vff. citieren einige Sätze aus ihrer ausführlichen Abhandlung (Wiener Anzeiger 4. 1. Febr. 1906), aus denen hervorgeht, dafs sie genau dieselben Resultate wie Frau CURIE erhalten haben. Die Polemik derselben beruht daher auf einem Mifsverständnis, welches wohl durch eine mangelhafte Übersetzung ins Französische hervorgerufen worden ist. (Physikalische Ztschr. 7. 257—58. 15/4. [12/3.] Wien.) SACKUR.

Ém. Vigouroux, *Über die reinen Ferromolybdäne.* Ausgehend von chemisch reinem Eisen- u. Molybdänoxyd, hat Vf. durch Entzündung von Gemischen dieser Oxyde u. Aluminiumpulver (letzteres unter Vermeidung eines Überschusses) oder durch Zusammenschmelzen der aus den beiden Oxyden dargestellten Metalle im SCHLOESINGschen Ofen bei Temperaturen bis zu 1450° eine Reihe von homogenen, brüchigen Legierungen mit einem Mo-Gehalt bis zu 80% erhalten, aus denen er die *Verbb.* Fe_2Mo, Fe_3Mo_2, FeMo und $FeMo_2$ isolieren konnte. Diese Körper charakterisieren sich durch ihre bisweilen kristallinische Form, ihre Kontraktion und den Nichtmagnetismus; sie besitzen eine graue Farbe, sind unl. in HCl, l. dagegen in k. und h., verd. und konz. HNO_3. Jede dieser Verbb. befand sich mitten in einem freies Fe enthaltenden Ferromolybdän; behandelt man diese pulverisierten, mehr oder weniger magnetischen Ferromolybdäne mit verd. HCl, so löst letztere das freie Fe ohne eine Spur von Mo heraus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 889—91. [9/4.*].) DÜSTERBEHN.

A. Verda, *Das Verhalten der Phosphormolybdänsäure zum Äther.* (Vgl. SEILER und VERDA, Chem.-Ztg. **27**. 1111; C. **1904**. I. 55.) Wird reiner Ä. oder ein äth. Auszug mit dem üblichen Phosphormolybdänsäurereagens durchgeschüttelt, so wird die schön gelbe Lsg. allmählich entfärbt. Der darauf schwimmende Ä. nimmt sehr wenig von dieser Farbe an; es bilden sich am Boden einige Tropfen einer schweren, gelben Fl., die ihre Färbung an W. abgibt, in Ä. jedoch ungel. bleibt. Durch Verdampfung der öligen Fl. bleibt die Phosphormolybdänsäure als solche zurück. In Analogie mit dem Verhalten von Phenol gegen W. gebracht, würde die Phosphormolybdänsäurelsg., mit Ä. gesättigt, ihre S. abgeben, und diese bildete mit einem geringen Teil des Ä. die oben beschriebene Mischung. — Kristallisierte und trockene Phosphormolybdänsäure lösen sich in Ä. nicht, es bildet sich aber sofort die gelbe Fl. Reines W. entzieht der gelben, öligen Mischung sofort Phosphormolybdänsäure, äthergesättigtes W. ist dazu nicht im Stande. Sowohl der amorphe Rückstand der gelben Fl., als auch seine wss. Lsg. sind viel leichter reduzierbar als die gewöhnliche Phosphormolybdänsäure oder die entsprechende Lsg. Das diffuse Tageslicht selbst bildet im ersteren Falle das blaue Reduktionsprod. Mo_3O_8. Trocknet man aber die gelbe Fl. im Dunkeln, so kann man ein Schuppenpräparat erhalten, das, aus A. kristallisiert, aus reiner Phosphormolybdänsäure besteht (Darst. von ganz reiner Phosphormolybdänsäure aus ihren Salzen). — Keine von den angewandten anderen SS. (angesäuerte Lsgg. von Ammoniummolybdat, von $K_2Cr_2O_7$, K_3AsO_4, $KSbO_3$, Phosphorwolframsäure und organische SS.) bildet mit Ä. ähnliche konz. Mischungen. (Chem.-Ztg. **30**. 329—30. 11/4. Lausanne.) BLOCH.

Organische Chemie.

Harry C. Jones und **Le Roy Mc. Master**, *Über die Bildung von Alkoholaten durch gewisse in Methyl- und Äthylalkohol gelöste Salze.* JONES u. GETMAN (Amer. Chem. J. **31**. 303; C. **1904**. I. 1543) haben gezeigt, dafs Salze die Fähigkeit besitzen, sich in wss. Lsg. mit dem Lösungsmittel zu vereinigen, und dafs diese Fähigkeit in der Regel bei den Salzen am gröfsten ist, welche die gröfste Menge

W. als Kristallwasser zu binden vermögen. Spätere Verss. dieser Autoren (Amer. Chem. J. **32**. 338; C. **1904**. II. 1445) haben zu Resultaten geführt, aus denen geschlossen wurde, dafs die Salze, wie Hydrate in wss. Lsg., Alkoholate in äthylalkoh. Lsg. bilden. Vff. haben die Verss. von JONES und GETMAN über das Verhalten der Salze in äthylalkoh. Lsg. fortgesetzt u. auf ein zweites nicht wässeriges Lösungsmittel (Methylalkohol) ausgedehnt. Es wurden untersucht *LiCl, LiBr* und *$LiNO_3$ in Methylalkohol* und *LiCl, LiBr, $LiNO_3$ und $Ca(NO_3)_2$ in Äthylalkohol*. Es wurde, wie früher, an verschieden konz. Lsgg. im JONESschen App. die Siedepunktserhöhung gemessen, welche das Lösungsmittel durch das gelöste Salz erfährt. Die molekulare Siedepunktserhöhung des Methylalkohols ist bei allen drei untersuchten Salzen so grofs, dafs es auch bei den verdünntesten Lsgg. nicht genügt, die Dissociation der Salze zur Erklärung heranzuziehen, zumal die molekulare Siedepunktserhöhung mit steigender Konzentration wächst, während die Dissociation im entgegengesetzten Sinne wirken müfste. Entsprechend verhalten sich die in Äthylalkohol untersuchten Salze, nur $Ca(NO_3)_2$ verhält sich, wie schon JONES u. GETMAN fanden, abweichend, indem die molekulare Siedepunktserhöhung mit ziemlicher Regelmäfsigkeit von den verdünntesten bis zu den konzentriertesten Lsgg. fällt. Vff. nehmen an, dafs bei diesem Salze zwar auch, wie bei den anderen Salzen, eine Vereinigung mit dem Lösungsmittel stattfindet, dafs aber in stärker wirkendem Grade die Moleküle des Salzes selbst sich polymerisieren. In ihren Resultaten erblicken Vff. eine weitere Bestätigung der Annahme, dafs Salze in alkoh. Lsg. Alkoholate bilden. Weitere Verss. sind im Gange, um in ähnlicher Weise, wie bei den Hydraten (vgl. JONES und BASSETT, Amer. Chem. J. **33**. 534; C. **1905**. II. 194) die annähernde Zus. der Alkoholate gewisser Salze berechnen zu können. (Amer. Chem. J. **35**. 316—26. April. JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Maurice Duguet, *Über die Abweichungen in den Schmelzpunkten einiger neuen Amide, die von aliphatischen Sulfosäuren stammen.* In Erweiterung einer früheren Unters. (Bull. Acad. roy. Belgique **1902**. 79—94; C. **1902**. I. 854) hat Vf. noch weitere aliphatische Sulfamide neu dargestellt und, wiewohl ohne Erfolg, das Gesetz gesucht, nach dem sich die FF. dieser Verbb. mit zunehmender Molekülgröfse erniedrigen. — *Amid der β-Propansulfosäure*, $C_3H_9SO_2N = (CH_3)_2CHSO_2NH_2$ (Isopropylsulfamid). B. aus dem *β-Propansulfosäurechlorid* (Kp_{18}. 79°) in trockenem Ä. mit NH_3-Gas. L. in A., Ä., Bzl., unl. in PAe., F. 60°. Bei Verwendung von 7 Jahre altem Propansulfosäurechlorid erhielt Vf. eine bei 19—20° schm. Verb. derselben empirischen Zus. $C_3H_9SO_2N$. — *Phenylamid der β-Propansulfosäure*, $C_9H_{13}SO_2N = (CH_3)_2CH\cdot SO_2NHC_6H_5$. B. beim Eintropfen von etwas mehr als der berechneten Menge Anilin in das Säurechlorid u. nachfolgendem Erhitzen auf dem Wasserbade. Weifse, perlmutterglänzende Blättchen, F. 84°, von schwach saurem Charakter, unl. in k., swl. in sd. W., ll. in A., Ä. u. Bzl. — *Naphtylamid-1 der β-Propansulfosäure*, $C_{13}H_{15}SO_2N = C_3H_7SO_2NHC_{10}H_7$. B. bei der Vereinigung des Säurechlorids mit dem etwas über seinen F. erhitzten α-Naphtylamin u. nachfolgendem 2—3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade. Das überschüssige salzsaure Naphtylamin mufs durch mehrmaliges Kochen mit sehr verd. HCl entfernt werden. Swl. in sd. W., F. 154°. — *Amid der n. Butansulfosäure*, $C_4H_{11}SO_2N = C_4H_9SO_2NH_2$. Vf. oxydierte das Merkaptan C_4H_9SH mit HNO_3 (D. 1,25) u. stellte aus dem Oxydationsprod. das *Chlorid der n. Butansulfosäure* dar, eine bewegliche, stark lichtbrechende Fl., Kp_{18}. 96—97°, die mit NH_3 das Amid lieferte, seidenähnliche, weifse Täfelchen, F. 45°, sll. in W., A., Ä., Bzl., unl. in Lg. — *Phenylamid der n. Butansulfosäure*, $C_{10}H_{15}SO_2N = C_4H_9SO_2NHC_6H_5$. B. wie oben. F. zwischen —10 und —15°.

Naphtylamid-1 der n. Butansulfosäure, $C_{14}H_{17}SO_2N = C_4H_9SO_2NHC_{10}H_7$. Fett-

glänzende, weifse Täfelchen, F. 60,5°. Die Naphtylamide aus der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- u. Isoamylreihe liefsen sich ebenso wie die anderen aus den entsprechenden Chloriden gewinnen. Zur Darst. dieser Sulfochloride ging Vf. aber von den Alkyljodiden aus u. erhitzte diese im zugeschmolzenen Glaskolben 12—15 Stdn. lang mit einer konz. Lsg. von Natriumsulfit auf ca. 50—60°, behandelte das Reaktionsprod. zur Entfernung des überschüssigen Jodids mit Bleiacetat, dann zur Entfernung des Pb mit H_2S. Das so erhaltene Gemisch von Na-Sulfonat und Acetat übergiefst man mit konz. HCl und dampft ein, bis alle HCl u. Essigsäure entfernt, und alles Na als NaCl ausgefällt ist. Neutralisiert man dann mit Na-Carbonat, so erhält man das Alkalisulfonat ganz rein. — *Naphtylamid-1 der Methansulfosäure*, $C_{11}H_{11}SO_2N = CH_3SO_2NH \cdot C_{10}H_7$. Die B. erfolgt sehr energisch. Aus einem Gemisch von A. und W. seideglänzende Nädelchen, F. 125—126°. — *Naphtylamid-1 der Äthansulfosäure*, $C_{12}H_{13}SO_2N = C_2H_5 \cdot SO_2NH \cdot C_{10}H_7$. Lange, farbl. Prismen, F. 66°. — *Naphtylamid-1 der α-Propansulfosäure*, $C_{13}H_{15}SO_2N = C_3H_7SO_2NHC_{10}H_7$. F. 84°. — *Naphtylamid-1 der β-Methylpropan-α-sulfosäure (Isobutylverbindung)*, $C_{14}H_{17}SO_2N = C_4H_9SO_2NH \cdot C_{10}H_7$. Weifse Täfelchen, F. 107°. — *Naphtylamid der β-Methylbutan-δ-sulfosäure (Isoamylverb.)*, $C_{15}H_{19}SO_2N = C_5H_{11}SO_2NH \cdot C_{10}H_7$. Weifse, perlmutterglänzende Tafeln, F. 90—91°.

Neben den primären Amiden hat Vf. sekundäre Amide vom Typus $(R \cdot SO_2)_2N \cdot C_6H_5$ erhalten, wenn er die Chloride der fetten Sulfosäuren lange Zeit u. im Überschufs auf Anilin oder Naphtylamin einwirken liefs; doch steht die nähere Unters. dieser Prodd. noch aus. Zwischen den FF. der Naphtylamide, Anilide und Amide der n. und Iso-Reihe konnte keine andere allgemein gesetzmäfsige Beziehung gefunden werden, als dafs sie alle in den höheren Homologen abnehmen, wohl aber fällt ein gleichartiger Verlauf der F.-Kurven für die Phenylamide der fetten Sulfosäuren u. die isomeren Amide der Benzolsulfosäure vom Typus $C_6H_5SO_2NH \cdot R$ auf. Bemerkenswert ist bei diesen Benzolsulfosäureverbb., dafs das erste Glied der n. und Iso-Reihe fl. ist, obwohl man nach Analogie mit den Naphtylamiden, Aniliden und Amiden der fetten Sulfosäuren, aber auch nach Analogie mit den Derivaten der Naphtylsulfosäure $C_{10}H_7SO_2NH \cdot CH_3$ und $C_{10}H_7SO_2NH \cdot C_2H_5$ (α-Verbb. F. 137, bzw. 93°, β-Verbb. F. 111, bzw. 77°) und den halogenisierten Derivaten der Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_2NCl \cdot CH_3$ etc. und der Naphtylsulfosäure bei ihm den höchsten F. hätte erwarten sollen. Eine Erklärung dafür kann noch nicht gegeben werden, wie es auch eine offene Frage bleiben mufs, warum die FF. der n. Sulfamide, die Vf. oben bestimmt hat, sämtlich höher liegen als die entsprechenden Isoverbb., während bei den Aniliden und Naphtylamiden gerade das umgekehrte der Fall ist. Dafs es nicht mit Polymerisationserscheinungen zusammenhängt, hat Vf. nachgewiesen, und hält es darum für möglich, dafs Tautomerie vorliegt, die sich vielleicht in folgenden Typen darstellen läfst:

für die Sulfamide . . . I. $R—SO_2—NH_2$, II. $R—SO(OH)=NH$,
„ „ Sulfanilide . . . I. $R—SO_2—NHC_6H_5$, II. $R—SO(OH)=N \cdot C_6H_5$.

(Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 87—120. 3/2.* [Jan.] Univ. Lüttich. Inst. de chimie générale.) LEIMBACH.

D. Vorländer, *Zur Kenntnis der Additionsvorgänge.* (Forts. von S. 1488.) *Die reaktive Wirkung des ungesättigten Stickstoffs.* Vor einiger Zeit hat der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1637; C. **1901**. II. 103) die reaktive Wirkung des ungesättigten Stickstoffs bei Ammoniak- u. Aminresten durch seinen Einflufs auf benachbarte Gruppen nachgewiesen. — Verss., das Methyl der Amine ($—\overset{|}{N}—CH_3$) ähnlich wie das der Ketone [$—C(:O)—CH_3$] mit Oxalester etc. mittels Na oder

Na-Alkoholat zu kondensieren, waren erfolglos. — Die Vinylamine, die den ungesättigten Ketonen vergleichbar sind und sich bei den Additionsrkk. ebenso wie diese verhalten müfsten, sind bisher nicht erhalten worden. Eine Verschiebung der β-Doppelbindung des Allylamins und Allyldiäthylamins nach der α-Stellung gelang nicht.

Der Vf. hat eingehend die Oxydation der Amine untersucht. Diese beruht nach MAMLOCK und WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 159; C. **1900**. I. 454) und nach BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1082; C. **1902**. I. 915) auf einem Additionsvorgange (vergl. dazu WAGNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4609; DUNSTAN und GOULDING, J. Chem. Soc. London **75**. 1004; C. **99**. II. 1024). Im weiteren Verlauf der Oxydation sind die dem N anliegenden wasserstoffhaltigen Gruppen von grofsem Einflufs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1649; SCHROEDTER, Diss. Halle 1902). Der Vf. hat die Oxydationsgeschwindigkeit (O.-G.) annähernd durch das Verhältnis zwischen verbrauchtem Oxydationsmittel und Zeit gemessen. Je mehr H in reaktiver Stellung zum N vorhanden ist, um so schneller erfolgt die Oxydation. — Als Oxydationsmittel wurde Permangansäure in Ggw. von SS. verwendet (WALLACH und CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 1237; WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2280; **33**. 1167; C. **1900**. I. 1164). Diese beschleunigen einerseits die oxydierende Wirkung der Permangansäure, andererseits schützt ihre Vermehrung das Amin durch Verschiebung des Gleichgewichts:

$$R_3N + HR \rightleftharpoons R_3N \cdot HR$$

vor der Oxydation. Die beobachtete O.-G. ist eine Differenz beider Vorgänge und bei Anwendung verschiedener SS. verschieden. In neutraler oder alkal. Lsg. werden die meisten Amine von $KMnO_4$ sofort oxydiert. Der Oxydationsverlauf ist ferner abhängig von der Temperatur, der Konzentration der Lsg. u. der Anwesenheit leicht oxydierbarer Substanzen, welche als Katalysatoren wirken können, sowie von den bei der Oxydation entstehenden Prodd. Die Zahlen in den folgenden Tabellen geben den Verbrauch von ccm n. Permanganatlsg. für die Stunde an u. sind aus dem Verlauf der Oxydation innerhalb der ersten 20 Minuten berechnet (t_0-t_{20}).

Tabelle I.

	Verhalten gegen Permanganat in H_2SO_4- oder alkal. Lsg.	Basische Eigenschaften nach der Verb. mit W.; aus der elektr. Leitfähigkeit
H_3N	Nicht oxydierbar	1
H_2N-CH_3	Ziemlich beständig	22
$H_2N-C_2H_5$		24
$HN(CH_3)_2$	Oxydierbar	32
$HN(C_2H_5)_2$		55
$N(CH_3)_3$	Leicht oxydierbar	3,2
$N(C_2H_5)_3$		28
$X \cdot N(CH_3)_4$ . . .	Nicht oxydierbar	Sehr stark
$X \cdot N(C_2H_5)_4$ . . .		

Die O.-G. ist abhängig von der Natur des Amins. Sie nimmt in der Reihe

vom primären zum tertiären Amin sehr bedeutend zu und ist unabhängig von den „basischen" Eigenschaften der Amine; die Ammoniumbasen sind beständig gegen $KMnO_4$, da sie keinen ungesättigten N enthalten (Tabelle I.). — Bei kohlenstoffreichen Aminen ist außer der Zahl der in reaktiver Stellung befindlichen H-Atome auch die Länge der C-Kette von Einfluß (Tabelle II.). Die Verss. wurden mit

Tabelle II.

	CH_3	C_2H_5	n.-C_3H_7	n.-C_4H_9	iso-C_4H_9	iso-C_5H_{11}
$H_2N\cdot CH_2$— . .	0	0	0,08	2,6	1,9	9,7
$HN(CH_2—)_2$ . .	0,27	0,2	1,2	—	(50°) 0,36	(50°) 5,7
$N(CH_2—)_3$ . . .	1,9	1,8	(50°) 4,3	—	(20°) 10,8	(20°) sehr groß

5 Äquivalenten H_2SO_4 und, wenn nicht anders angegeben, bei 85° ausgeführt. — Mit zunehmender Verzweigung der C-Kette nimmt die O.-G. ab; sehr widerstandsfähig gegen Permanganat sind Tertiärbutyl- und Tertiäramylamin (Tabelle III.). In Sodalsg. verhalten sich die Amine der letzten Tabelle gegen $KMnO_4$ ähnlich wie in H_2SO_4-Lsg.

Tabelle III.

	Propyl	Butyl	Amyl
$H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$— . . .	n.: 0,08	n.: 2,6	n.: sehr groß
$H_2N\cdot CH_2\cdot CH(C—)_2$	—	iso: 1,8	iso: 9,7
$H_2N\cdot CH(C—)_2$	iso: 0	sek.: 0,12	—
$H_2N\cdot C(C—)_3$	—	tert.: 0	tert.: 0

Umgekehrt wie die Amine verhalten sich die Acylverbb. (Säureamide); sie sind in alkal. Lsg. gegen Permanganat verhältnismäßig beständig, werden aber in saurer Lsg. leichter als die Amine oxydiert. Die O.-G. der Säureamide nimmt bei der Vermehrung der S. stark zu, während sie bei den Aminen unter den gleichen Bedingungen abnimmt (vergl. nachfolgendes Referat). (LIEBIGS Ann. **345**. 251—60. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

D. Vorländer, Georg Blau und **Theodor Wallis**, *Oxydation von Ammoniakderivaten mit Permangansäure.* Die Beobachtung von GOOCH und DANNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. Ref. 267), daß Permangansäure durch verd. H_2SO_4 unter Entw. von O zers. wird, und diese Zers. mit der Konzentration der H_2SO_4, mit der Dauer der Einw. und mit der Temperatur zunimmt, können die Vff. bestätigen. Für ihre Verss. erwies sich bei 95—100° eine Lsg. von 17 g H_2SO_4 u. 1,2 g $KMnO_4$ und bei 85° eine Lsg. von 19,6 g H_2SO_4 und 2,5 g $KMnO_4$ im Liter während einer Versuchsdauer von 10—30 Minuten als hinreichend beständig. Beim Hinzufügen einiger Tropfen $KMnO_4$-Lsg. statt überschüssigen Permanganats zu verd. H_2SO_4 wird die Lsg. bei dem ersten Tropfen schneller entfärbt, als bei den folgenden; andererseits erweisen sich Lsg. von bestimmter Säurekonzentration bei Ggw. kleiner Mengen $KMnO_4$ als beständig, deren Zersetzung mit größeren Mengen $KMnO_4$ sich nachweisen läßt. — Die Zersetzung der Permangansäure erfolgt unter Abscheidung von MnO_2 und Entw. von O ($2HMnO_4 = 2MnO_2 + O_3 + H_2O$). Da in der entfärbten Lsg., insbesondere bei den Oxydationsverss. mit Aminen, stets $MnSO_4$ aufgefunden wurde, so verlaufen vermutlich mehrere Rkk. nebeneinander. — Neutralsalze [$(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4] wirken weder auf eine beständige, noch auf eine in der Zers. befindliche schwefelsaure $KMnO_4$-Lsg. ein.

Zu 10 ccm $^1/_2$-Normallsg. eines Amins mit x Äquivalenten S. wurde bei 85° eine bestimmte Menge $KMnO_4$-Lsg. (ca. 0,2-normal) von gleicher Temperatur hinzugefügt, welche auf 1 Mol. Amin 1 Mol. O abgab (d. i. 20 ccm Normallsg.) und ihrem K-Gehalt entsprechend mit 4 ccm n. Säurelsg. versetzt war (Zeitpunkt: t_0). Die Lsg. wurde mit W. von 85° auf 250 ccm verd. Nach 10, bezw. 20 Minuten (t_{10}, bezw. t_{20}) werden 50 ccm der auf 85° gehaltenen Lsg. durch ein Asbestfilter in überschüssige, vorher mit $^1/_{10}$-n. Permanganatlsg. titrierte, eiskalte und verd. saure Ferroammoniumsulfatlsg. hingesaugt, und nach dem Waschen des abfiltrierten MnO_2 mit konz. K_2SO_4-Lsg. der Rest des Ferrosalzes mit $^1/_{10}$-n. Permanganatlsg. ermittelt. Aus der Differenz an $^1/_{10}$-n. Permanganatlsg. vor und nach der Zugabe des Oxydationsgemisches ergab sich der Verbrauch an Permanganat in dem abgemessenen Volumen (50 ccm) während der Zeit t_0—t_{10}, bezw. t_0—t_{20}. Durch Reduktion auf 1 Stunde als Zeiteinheit und das Volumen, welches 1 ccm n. Aminlsg. enthält, als Volumeneinheit wurden aus den verbrauchten ccm n. Permanganatlsg. vergleichbare Werte für die Oxydationsgeschwindigkeiten (O. G.) erhalten. — Die Best. der O. G. bietet ein neues Hilfsmittel zur Charakterisierung der Basen.

Das im Original folgende, sehr umfangreiche Zahlenmaterial bildet die Grundlage für die im vorhergehenden Referate enthaltenen theoretischen Erörterungen. — Benzylamin, sowie Di- und Tribenzylamin werden sehr schnell oxydiert. — Die sekundären Amine wurden durch Nitrosierung und nachfolgende Oxydation gereinigt (s. folgendes Referat). — Den Einfluſs der Konzentration und der Natur der S. auf die Oxydationsgeschwindigkeit zeigt die in stark gekürzter Form wiedergegebene Tabelle I. für das *Piperidin* bei t_0—t_{20}.

Tabelle I.

Säure-Äquiv.	H_2SO_4	$CH_3 \cdot COOH$	H_3PO_4
1	4,32	9,84	—
2	3,72	5,90	1,08
10	2,75	3,90	0,54

Tabelle II.

Säure-Äquiv.	H_2SO_4	$CH_3 \cdot COOH$	H_3PO_4
1	1,89	0,87	—
2	—	—	1,18
10	2,59	1,05	1,10

Von Säureamiden wurden untersucht: *Acetyl-* und *Benzoyldiäthylamid*, *Acetyl-* und *Benzoylpiperid*. Tabelle II. gibt die O. G. für *Acetylpiperid* bei 30° für t_0—t_{60} (in abgekürzter Form). — Nach JOLLES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2834; C. **1900**. II. 1101) wird Hippursäure durch Permanganat in H_2SO_4-Lsg. schneller oxydiert als Glykokoll und Benzoesäure; er erklärte diese Beobachtung durch die Annahme, daſs das aus der Hippursäure gebildete Glykokoll im Entstehungszustande auf die Permangansäure einwirke. — Die Vff. haben die Oxydationsgeschwindigkeit für Hippursäure, Glykokoll und Benzoesäure festgestellt und die Verseifungsgeschwindigkeit der Hippursäure unter den bei der Oxydation innegehaltenen Bedingungen bestimmt. Die Hippursäure wird bei 100° 4 bezw. $1^1/_2$ mal schneller oxydiert als Glykokoll, bezw. Benzoesäure. Eine Verseifung der Hippursäure findet durch H_2SO_4 von der für die Oxydation angewandten Konzentration nur sehr langsam statt. Da die Verseifungsgeschwindigkeit der Hippursäure der Oxydationsgeschwindigkeit nicht folgt, so ist die Annahme von JOLLES unrichtig; die Hippursäure wird als solche ebenso wie die anderen Säureamide schneller oxydiert als das entsprechende Amin, das Glykokoll. (LIEBIGs Ann. **345**. 261—76. Halle a. S. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

D. Vorländer und **Th. Wallis**, *Darstellung von reinem Piperidin.* Im Vergleich mit Diäthylamin gab das (käufliche) Piperidin bei den anfänglichen Oxydationsverss. auffallend hohe Zahlen für die Oxydationsgeschwindigkeiten, welche

auf die Ggw. leicht oxydierbarer Verbb. in dem Piperidin zurückzuführen waren. Die Reinigung der Base durch Reduktion mit Na + A., durch fraktionierte Kristallisation seiner Benzolsulfosäureverb., durch Oxydation des Amins in schwefelsaurer oder die seiner Nitrosoverb. in alkal. Lsg. mittels $KMnO_4$ wurde ohne den gewünschten Erfolg versucht. Zum Ziele führte schliefslich die Oxydation des Nitrosopiperidins mit $KMnO_4$ in Acetonlsg. (vgl. dazu SACHS u. GOLDMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3321; C. **1902**. II. 1190). Die gereinigte Nitrosoverb. zeigt keine physikalischen Unterschiede von den bisher bekannten, wird jedoch in alkal.-wss. Lsg. in der Kälte von Permanganat nicht mehr oxydiert. — Durch Auslaugen des bei der Oxydation gebildeten MnO_2 mit W. und Ausschütteln der mit verd. HCl übersättigten Lsg. mit Essigester wurde die zweibasische *Nitrososäure*, $C_3H_6N_2O(COOH)_2$ (Nitrosaminpropionessigsäure?), erhalten; F. 79°; gibt die LIEBERMANNsche Rk. — Durch Eindampfen der salzsauren, mit Essigester ausgeschüttelten Lsg. und Auskochen des Rückstandes mit absol. A. wurde die *Verb.* $C_5H_{10}O_2NCl$ oder $C_5H_{12}O_2NCl$ gewonnen; Kristalle, F. 212°; zerfällt beim Erhitzen unter B. von Akrylsäureester. — Das käufliche Piperidin enthält partiell hydriertes Pyridin, da das rohe Acetylpiperid in wss. und in Chlf.-Lsg. rasch mit Brom reagiert, die aus gereinigtem Piperidin dargestellte Acetylverb. nur sehr wenig Br aufnimmt.

Das *Nitrosopiperidin* wurde nach KNORR (LIEBIGs Ann. **221**. 298) durch Eintragen einer gesättigten Lsg. von 2 Tln. $NaNO_2$ in eine Lsg. von 1 Tl. Piperidin in 1 Tl. W. und 3 Tle. 30%ig. H_2SO_4 dargestellt. Die mit Ä. aufgenommene und durch Dest. im Vakuum gereinigte Nitrosoverb. (Kp_{22}. 110°) wurde in der 4—5-fachen Menge Aceton gelöst, und in diese Lsg. Kaliumpermanganat in Portionen von je 5 g eingetragen; die Oxydation war in der Kälte in 1—2 Tagen, in der Wärme (50—60°) in 3—4 Stunden beendigt. 100 g rohe Nitrosoverb. erforderten bei Zimmertemperatur 50 g, bei 50—60° 90 g $KMnO_4$. Aus der vom Braunstein abfiltrierten und entfärbten Lsg. wurde das Aceton abdestilliert und das zurückbleibende Nitrosopiperidin destilliert oder für die Weiterverarbeitung auf reines Piperidin durch Erhitzen im Vakuum auf 100° von Aceton etc. befreit. — 123 g rohes Nitrosopiperidin gaben ca. 100 g reines Prod. — Zur Wiedergewinnung des Piperidins wurde in die sd. Toluollsg. der Nitrosoverb. HCl eingeleitet, das salzsaure Piperidin abfiltriert, mit Bzl. und wenig Ä. gewaschen, getrocknet und mit festem KOH destilliert. Das durch Rektifizieren über KOH gereinigte Piperidin zeigte den Kp_{757}. 106,2°. — 100 g Nitrosopiperidin lieferten 66,5 g reine Base. — Die zur Charakterisierung dargestellten Derivate zeigen, abgesehen von der Oxydationsgeschwindigkeit, keine wesentlichen Unterschiede von den Derivaten der Rohbase. — Aus der Zusammenstellung der Werte für die Oxydationsgeschwindigkeit verschiedener Piperidinproben seien hier mitgeteilt: Piperidin MERCK: $t_0—t_{18}$ 14,6; Piperidin aus einem bei gewöhnlichem Druck dest. Nitrosopiperidin nach der Behandlung mit Permanganat in der Kälte: $t_0—t_{10}$ 1,5; $t_0—t_{20}$ 3,3. Die gereinigten Piperidine verschiedener Darst. gaben übereinstimmende Werte für Oxydationsgeschwindigkeit; es wurde also nach dem beschriebenen Verf. ein reines einheitliches Piperidin erhalten; die Best. der Oxydationsgeschwindigkeit erwies sich als zuverlässigeres und empfindlicheres Charakteristikum als die Best. von FF. und Kpp. der Derivate.

Nach dem für Piperidin ausgearbeiteten Verf. können auch andere Amine gereinigt werden. — Das *Dimethylamin*, das aus seiner Nitrosoverb. nach Behandlung der Acetonlsg. mit $KMnO_4$ u. Spaltung derselben in Toluol durch HCl wiedergewonnen wurde, zeigte eine etwas kleinere Oxydationsgeschwindigkeit als das Ausgangspräparat. — Das *Diäthylamin* gab vor und nach der Reinigung übereinstimmende Zahlen. — Für das *Dipropylamin* sank durch die Reinigung der Wert der Oxydationsgeschwindigkeit auf ein Viertel bis ein Drittel des ursprünglichen. — *Diiso-*

butylamin gab vor und nach der Reinigung die gleichen Zahlen; die große Unbeständigkeit dieses Amins gegen Permangansäure ist also auf seine Konstitution, Verlängerung der Kohlenstoffkette zurückzuführen. — Nitrosodiisobutylamin und *Nitrodiisoamylamin* wurden in Xylollsg. mit HCl gespalten, und die Amine im Vakuum destilliert. (LIEBIGS Ann. **345**. 277—88. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

D. Vorländer u. A. J. Perold, *Verbindungen der Wolle mit farblosen Aminen und Säuren.* Zur Charakterisierung des Additionsvorgangs zwischen tierischer Faser und substantiven Farbstoffen haben die Vff. einige farblose Amine und SS. auf Wolle einwirken lassen (vgl. dazu HUMMEL-KNECHTS Lehrbuch, 2. Aufl. 1891; STEPANOR, R. MEYERS Jahrbuch **1900**. 510) und die Menge der von der Wolle festgehaltenen Substanzen quantitativ bestimmt. — 1. Die Aufnahme der SS. und Amine geht bei der Wolle in gleicher Weise vor sich, wie bei anderen chemischen Additionsvorgängen. Mit wachsender Additionsdissociation wächst in der Reihe Anilin-, Chloranilin- und Dichloranilinhydrochlorid auch die Aminaufnahme durch die Wolle. Sie wird also beeinflußt durch die Konzentration der Salzlsg., die Konzentration und Natur der vorhandenen S. — Für die Säuren ergibt sich, daß das Haftvermögen unabhängig von der Stärke der S. ist; von H_2SO_4 wird mehr aufgenommen als von der stärkeren HCl. Bei SS., die sich chemisch nahe stehen (Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure — Essigsäure, Glykolsäure), wird das Aufnahmevermögen mit dem elektrischen Leitvermögen größer. — 2. Neutrale Salze werden nicht oder nur in sehr geringem Maße von der Wolle festgehalten. — 3. Basen, wie KOH, $N(CH_3)_4OH$, p-Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd, verbinden sich leicht mit Wolle. Ob hierbei eine Salzbildung oder ein Additionsvorgang eintritt, ist unentschieden. — 4. In dem Aufnahmevermögen der Wolle für Farbstoffe und für farblose Substanzen besteht kein wesentlicher Unterschied. Die Annahme einer Chinonstruktur als Ursache für das Haftvermögen der Farbstoffe ist unnötig.

Die Verss. wurden mit sorgfältig gewaschener u. getrockneter Wolle (Kammgarn) angestellt. Je 10 g Wolle wurden mit der berechneten Menge ccm der betreffenden Substanzlsg. übergossen, die Lsg. mit W. auf 300 ccm verd., 3 Stdn. im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten in einem Teil der Lsg. die Menge der vorhandenen Substanz bestimmt. Verwendet wurden äquivalente Mengen der Substanzen. Die Verss. mit flüchtigen Substanzen, NH_3 etc., wurden in verschlossenen Flaschen, die Verss. mit Basen und aliphatischen Aminen durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. — Die Best. des Anilins nach REINHARDT (Z. f. anal. Ch. **33**. 89) ist auch für Chlor- u. Dichloraniline verwendbar. — Die Best. des NH_3, seiner Salze u. der aliphatischen Amine ist ungenau, da die Wolle NH_3 abspaltet. Aus dem gleichen Grunde ist die titrimetrische Best. der S. fehlerhaft. Die übrigen analytischen Methoden waren die üblichen. Untersucht wurden von Aminen: *Anilin, o-, m-, p-Chloranilin* u. *1,2,4-Dichloranilin* in HCl, Essigsäure und Essigsäure + Na-Acetat, die salzsauren, bezw. schwefelsauren Salze der Basen in wss. Lsg., ferner NH_3, NH_4Cl, $C_2H_5\cdot NH_2$ u. sein HCl-Salz, $NH(C_2H_5)_2$, $N(C_2H_5)_3$ und *Benzidin* unter gleichen Bedingungen wie Anilin; von Basen: $N(CH_3)_4\cdot OH$, *p-Trimethylammoniumazobenzolhydroxyd;* von SS.: *HCl*, H_2SO_4, *Essigsäure, Glykolsäure, Phenylessigsäure, Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Sulfanilsäure, Benzoesäure, o- u. m-Nitrobenzoesäure, o-, m- u. p-Aminobenzoesäure, Phenol, Pikrinsäure,* H_3PO_4, *Borsäure.*

Bei Einw. der Säureverbb. aromatischer Amine auf Wolle werden Amin und S. fixiert; hierbei wird letztere in relativ größerer Menge aufgenommen als erstere. (LIEBIGS Ann. **345**. 288—302. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

D. Vorländer, A. Logothetis und **A. J. Perold**, *Über Salze des Azobenzoltrimethylammoniums.* Da die Salze des Azobenzoltrimethylammoniums nicht die intensiv rote Farbe der Hydrohaloide des Dimethylaminoazobenzols haben u. sich nicht wie dieses auf Wolle u. Seide fixieren lassen, so verdanken die Säurederivate des Aminoazobenzols weder ihre Färbung, noch den Farbstoffcharakter dem Azoammonium, was vielfach angenommen worden ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1485; C. **1903**. I. 1348; Z. f. angew. Ch. **1903**. 840; C. **1903**. II. 793.) — Das *Azobenzoltrimethylammoniumjodid*, $C_{15}H_{18}N_3J$, wird nach BERJU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1402) durch 2-stdg. Erhitzen von 20 g p-Dimethylaminoazobenzol u. 40 g CH_3J im Rohr auf 95—100° erhalten; bräunliche oder rotbraune Blättchen vom F. ca. 173° (aus sd. A. oder Amylalkohol); das aus W. umkristallisierte Jodid ist gelborange gefärbt und schm. bei 184° (unscharf). Die Unterschiede im F. bleiben auch bei wiederholtem Umkristallisieren und bei 5-stdg. Erhitzen auf 100° bestehen. Das niedrig schm. Prod. wird durch Umkristallisieren aus W. in das hoch schm. Prod., und dieses durch Lösen in A. in das niedrig schm. übergeführt. Beim Kochen mit W. und beim Erwärmen zers. sich das Jodid teilweise unter J-Abscheidung, bei der Dest. mit Wasserdampf teilweise in J u. Dimethylaminoazobenzol. — *Bromide*, $C_{15}H_{18}N_3Br$, aus den beiden Jodiden durch AgBr dargestellt. Rhombische Blättchen; nach dem Umkristallisieren aus W. von 80°: F. ca. 196°, aus A.: F. 192°. Das aus dem Azoammoniumhydroxyd (s. u.) und konz. HBr erhaltene Bromid kristallisiert in dunkelorangefarbenen Tafeln vom F. 189°. — *Perbromid.* Zugespitzte, schmale Blättchen, F. 145°, wl. in W., ll. in A., zers. sich beim Erwärmen mit W. unter Br-Abscheidung. — *Chlorid*, $C_{15}H_{18}N_3Cl + 1—2H_2O$. Orangefarbige Prismen, F. ca. 194°. — $(C_{15}H_{18}N_3Cl)_2ZnCl_2 + 2H_2O$. Orangegelbe Tafeln aus W., F. 201°. — $(C_{15}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln, F. 195—198° unter Zers.; wl. in W., ll. in A., fast unl. in Ä. — Die Lsg. des Chlorids gibt mit $SnCl_2$-Lsg eine gelborange, in überschüssigem $SnCl_2$ l. Fällung, mit Rhodankalium, Ferrocyankalium, Ferricyankalium u. $K_2Cr_2O_7$ kristallinische Ndd. — *Hg-Salz.* Orangegelbe Nadeln aus verd. HCl; wl. in W. und verd. HCl. — *Nitrat*, $C_{15}H_{18}N_3 \cdot NO_3$. Orangefarbene Blättchen, F. 216°, l. in A., wl. in W. — *Pikrat*, $C_{21}H_{20}O_7N_6$. Gelbe Nadeln, wl. in W., ll. in A. — *Carbonat.* Orangerote, zerfließliche Tafeln.

Azobenzol nimmt bei 0, bezw. —12° ein oder zwei Mol. HCl, bezw. HBr auf. — Azobenzoltrimethylammoniumchlorid gibt mit einem Mol. HCl ein unbeständiges Hydrochlorid. — Das Jodid zers. sich beim Überleiten von Halogenwasserstoff. — Das aus dem Bromid und HBr erhaltene braune Prod. färbt sich mit verd. HCl unter Zers. violettrot. — Die aus dem Jodid und Ag_2O in W. dargestellte Lsg. des *Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyds* ist tieforange gefärbt, reagiert alkal. u. zers. sich beim Stehen unter B. von Trimethylamin. — Beim Kochen der wss. Hydroxydlsg. entweichen Amine und NH_3 unter Ausscheidung eines kristallinischen Nd. Durch Auskochen mit W. gewinnt man aus diesem einen leichter löslichen, bei 126—127° schm. Körper; orangegelbe Tafeln aus W., ll. in A., färbt sich mit HCl rot. Der in h. W. wl. Anteil des Nd. besteht aus p-Dimethylaminoazobenzol. — Beim Kochen einer wss. Lsg. des Ammoniumazochlorids mit einer Lsg. von $SnCl_2$ in verd. HCl wurde nach dem Ausfällen des Sn mit H_2S, Einengen der Lsg. im Vakuum bei 35° und Übersättigen mit KOH neben Trimethylamin Anilin nachgewiesen. Aus diesem Spaltungsvers. ergibt sich für die Azoammoniumsalze die Formel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot X$. Die Auffassung der Salze als Chinonphenylhydrazone: $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C_6H_4 : N(CH_3) \cdot X$ ist nicht zutreffend, da die Spaltung in diesem Falle Methylanilin liefern müßte. (LIEBIGs Ann. **345**. 303—14. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. H. Kastle, *Einfluß der chemischen Konstitution auf die lipolytische Hydrolyse*

der Ester. Die Verss. zeigen, dafs die Alkylgruppen Methyl, Äthyl, Butyl, Isobutyl, Allyl und Benzyl nahezu den gleichen Einflufs auf die Hydrolyse der Ester durch *Lipase* (aus Leber) ausüben, während die Acylgruppen in den homologen Reihen von bedeutendem Einflufs sind. Die in einer gegebenen Zeit durch Lipase hydrolysierte Propionsäureestermenge ist fast genau das Mittel der Mengen, die von Essigsäure- und Buttersäureester in demselben Zeitintervall und bei derselben Temperatur hydrolysiert werden. Ameisensäureester werden ein wenig rascher durch Leberlipase hydrolysiert als Essigsäureester. Zwischen der Geschwindigkeit der Hydrolyse von Buttersäureäthylester und von Isobuttersäureäthylester war kein bemerkenswerter Unterschied zu konstatieren. Der Vergleich der Hydrolyse von β-Jodpropionsäuremethylester mit der von Essigsäure- u. von Buttersäureäthylester zeigte, dafs die Einführung des J-Atoms in β-Stellung in das Molekül des Propionsäureäthylesters keinen verlangsamenden, sondern eher einen beschleunigenden Einflufs auf die Hydrolyse durch Lipase ausübt. Einführung des CN-Radikals in das Essigestermolekül ändert nicht bedeutend das Verhalten gegen Lipase. Höchstens verlangsamt sich die Geschwindigkeit der Hydrolyse um die Hälfte. In kürzeren Zeiträumen scheint der Grad der Hydrolyse bei den beiden Estern mehr übereinstimmend als in längeren zu sein, was wohl auf die stärker hemmende Wrkg. der Cyanessigsäure im Vergleich zu der der Essigsäure zurückzuführen ist. (Public Health and Marine-Hospital Service of U. St. Hygienic Lab. Bulletin Nr. 26. 43—51. Jan. Washington. Sep. v. Vf.) RONA.

Samuel Edward Sheppard u. Charles Edward Kenneth Mees, *Der Molekularzustand einer Lösung von Ferrooxalat. Eine Berichtigung.* Die Vff. haben früher angegeben (J. Chem. Soc. London **87**. 189; C. **1905**. I. 670), dafs die Dissociationskonstante des Komplexes $Fe(C_2O_4)_2''$ bei 20° = 0,81 ist. ABEGG u. SCHÄFER haben dagegen bei 25° den abweichenden Wert 0,37 gefunden (Z. f. anorg. Ch. **45**. 317; C. **1905**. II. 118). Der Unterschied beruht auf einem Berechnungsfehler der Vff., auf den ABEGG aufmerksam gemacht hat. Wird dieser vermieden, so führt die Neuberechnung zu dem übereinstimmenden Werte von 0,39 bei 20°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 105—6. [30/3.*].) SACKUR.

L. J. Simon, *Einflufs der direkten Nachbarschaft von Keton- und Säuregruppe in ein und demselben Molekül.* (Forts. von S. 1486.) Die *Diurethanbrenztraubensäure*, $CH_3\cdot C(NH\cdot COOC_2H_5)_2\cdot COOH$, ist in k. und h. A. ohne Zers. l.; mit Hilfe dieser alkoh. Lsg. läfst sich das Anilin-, p-Toluidin- und Phenylhydrazinsalz der S. leicht darstellen. Alle drei Salze sind wasserfrei und kristallinisch; die beiden ersteren zers. sich bei 122°, bezw. 128°, ohne zu schm., das letztere schm. bei 125° ohne Zers. Die k. bereitete, wss. Lsg. des Phenylhydrazinsalzes scheidet in der Nähe ihres Kp. *Brenztraubensäurephenylhydrazon* in langen Nadeln ab. Diese bereits in der Kälte vollständig, wenn auch langsamer verlaufende Zers. vollzieht sich gemäfs der Gleichung:

$$CH_3\cdot C(NH\cdot COOC_2H_5)_2\cdot COOH\cdot NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 =$$
$$CH_3\cdot C(COOH):N\cdot NH\cdot C_6H_5 + 2NH_2COOC_2H_5.$$

Die Diurethanbrenztraubensäure esterifiziert sich in rein alkoh. Lsg. nicht, ebensowenig verbindet sich Brenztraubensäureäthylester direkt mit Urethan. Eine B. von *Diurethanbrenztraubensäureäthylester* tritt dagegen in beiden Fällen ein, wenn HCl zugegen ist:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C(NHCOOC_2H_5)_2COOH + C_2H_5OH \\ CH_3\cdot CO\cdot COOC_2H_5 + 2NH_2\cdot COOC_2H_5 \end{matrix} = H_2O + CH_3\cdot C(NHCOOC_2H_5)_2\cdot COOC_2H_5.$$

Kristalle, F. 109°, Kp. 179° unter vermindertem Druck, ll. in A., wl. in h. W. ohne Zers. Die Zers. durch h. W. ist dagegen in Ggw. von HCl eine augenblickliche. — Die Diurethanbrenztraubensäure ist ohne Zers. in wss. Kalilauge ll.; beim Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbade hinterbleibt ein gut definiertes, im W. und A. ll. Salz, welches 1,5 Mol. Kristallw. enthält und bei 110—115° ohne Zers. getrocknet werden kann. Dieses K-Salz läfst sich nicht durch Einw. von Urethan auf brenztraubensaures K erhalten. Die k. konz. wss. Lsg. des K-Salzes regeneriert auf Zusatz einer Mineralsäure die Diurethanbrenztraubensäure. Sobald die Temperatur oder die Verdünnung zunimmt, erfolgt ein teilweiser Zerfall der S. in Brenztraubensäure und Urethan. — Diese Erscheinungen sind auf die direkte Nachbarschaft der Keton- und Säuregruppe im Brenztraubensäuremolekül zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 892—94. [9/4.*].) DÜSTERBEHN.

B. Holmberg, *Über Thiocarbonate.* (Vgl. J. f. pr. Chem. [2] **71**. 264; C. **1905**. I. 1228.) Vf. untersuchte die Einw. von *Kohlensäure*, *Kohlenoxysulfid* u. *Schwefelkohlenstoff* auf *Kaliumsulfhydrat* und *Kaliumäthylmerkaptid*, teils in alkoh., teils in wss. Lsg., und beabsichtigt auch die Zers. der Estersäuren von Glykolsäure mit Thiokohlensäuren behufs Gewinnung von Thiocarbonaten zu studieren. Seine Resultate sind die folgenden: Beim Einleiten von CO_2 in eine alkoh. Lsg. von KSH oder von KSC_2H_5 entstehen *äthylkohlensaures K* u. H_2S, resp. C_2H_5SH (I. u. II.); dieses Salz ist sehr unbeständig gegen W., es verwandelt sich schon beim Umkristallisieren aus 95%ig. A. und Eindunsten im Vakuum in $KHCO_3$; deshalb geht auch bei dieser Darst. ein Teil des Salzes in $KHCO_3$, resp. K_2CO_3 über; die Angabe von CHANCEL (Jahresber. d. Chemie **1851**. 513), dafs bei der Rk. mit Kaliumäthylmerkaptid das Salz $KSCO_2C_2H_5$ sich bilde, ist also zu berichtigen. Beim Einleiten von COS in alkoh. KSH entstehen H_2S und *äthylthiokohlensaures K* (BENDERs Salz) (III.), beim Einleiten in alkoh. Kaliumäthylmerkaptid Äthylmerkaptan, äthylthiokohlensaures K und K_2CO_3, in wss. Kaliumäthylmerkaptid H_2S, $KHCO_3$ und Äthylmerkaptan (IV.). Bei Einw. von CS_2 auf KSH entsteht das K-Salz der *Trithiokohlensäure*, K_2CS_3 (V.). Vf. wendet sich hier gegen BIILMANN (Studier over organ. Svovlforbindelser, Kopenhagen **1904**. 31—37 u. Oversigt over det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger **1905**. 233).

Das Ba-Salz der S. entsteht aus der wss. Lsg. des K-Salzes u. $BaCl_2 + 2H_2O$, gel. in W.; es bildet eine intensiv gelbe, beständige, kristallinische Substanz, hält sich an trockener Luft und im destillierten, besonders ausgekochten W. lange unverändert, zers. sich in feuchter Luft schnell unter B. von farblosen Prodd. (Carbonat, Thiosulfat etc.), 100 Tle. W. von 0° lösen 1,08 Tle., die Einw. der Temperatur auf die Löslichkeit ist unbedeutend. Die Sr- und Ca-Salze der S. sind sll.; Pb-, Zn- u. Hg-Verbb. geben sehr charakteristische Ndd. mit Trithiocarbonaten. Aus wss. und alkoh. Kaliumäthylmerkaptid endlich und CS_2 entsteht das K-Salz der *Äthyltrithiokohlensäure* (VI.); die S. ist ein rotes, schweres, sehr übel riechendes Öl, das K-Salz bildet im Gegensatz zu CHANCELs Angabe (l. c.) intensiv gelbe, dicke Nadeln oder Prismen, die ll. in W. u. A. sind, an der Luft zu einem blafsgelben Pulver zerfallen und mit Bleiacetat einen gelben, mit $CuSO_4$ einen braunroten Nd. geben:

I. $KSH + CO_2 + C_2H_5OH = KOCO_2C_2H_5 + H_2S$
$(KSH + CO_2 + H_2O = KOCO_2H + H_2S)$;

II. $KSC_2H_5 + C_2H_5OH = KOCO_2C_2H_5 + C_2H_5SH$
$(KSC_2H_5 + CO_2 + H_2O = KOCO_2H + C_2H_5SH)$;

III. $KSH + COS + C_2H_5OH = KSCO_2C_2H_5 + H_2S$;

IV. $KSC_2H_5 + COS + C_2H_5OH = KSCO_2C_2H_5 + C_2H_5SH$

($KSC_2H_5 + COS + 2H_2O = KOCO_2H + C_2H_5SH + H_2S$);

V. $2KSH + CS_2 = K_2CS_3 + H_2S$;

VI. $KSC_2H_5 + CS_2 = KSCS_2C_2H_5$.

Zum Schluſs berichtigt Vf., daſs es J. f. pr. Chem. [2] **71**. 286; C. **1905**. I. 1229 Zeile 10 von unten heiſsen soll: beim Erwärmen mit NH_3 liefert *Trithiocarbondiglykolsäure* Thioglykolsäure und Rhodanammonium (statt Schwefelharnstoff). (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 239—48. 24/2. Januar. Lund. Univ.-Lab.) Bloch.

R. Kremann, *Über Molekularverbindungen von Nitrokörpern mit Aminen.* (Bemerkung zur Arbeit der Herren Noelting u. Sommerhoff, S. 664.) Noelting u. Sommerhoff scheinen die Arbeiten des Vfs., wohl wegen des allgemein gehaltenen Titels derselben, (I. Mitteil., Monatshefte f. Chemie **25**. 1271; C. **1905**. I. 162) übersehen zu haben. Über die Frage der Existenz oder Nichtexistenz von Molekularverbb. entscheidet einwandfrei nur die Aufnahme eines vollständigen Schmelzdiagrammes wechselnder Gemenge der beiden Stoffe. Das Diagramm gibt auch über Zahl und Zus. event. existierender fester Verbb. Auskunft; in der Lsg. können allerdings noch Verbb. bestehen, ohne daſs es zur Ausscheidung fester Verbb. kommt. Mit dieser Methode hat Vf. entgegen der Annahme genannter Autoren gefunden, daſs *Anilin* und *m-Dinitrobenzol* eine Verb. im äquimolekularen Verhältnis liefere. Auch, daſs Anilin mit Trinitro-m-xylol, Trinitromesitylen und Trinitrobutylxylol keine Verbb. liefern soll, erscheint dem Vf. unwahrscheinlich. Er weist dann noch auf die mit Rodinis (Vortrag vor d. Naturf.-Vers. in Meran; vgl. auch die folgenden Reff.) beobachtete Eigentümlichkeit hin, daſs m- und p-Benzoldisubstitutionsprodd. gröſsere Neigung zur B. von additionellen Verbb. zeigen, als o-Verbb. (wohl infolge sterischer Valenzbehinderung bei letzteren), und daſs zum Nachweis von Verbb. in Lsg. vielleicht die kalorimetrische Gleichgewichtsbest. anwendbar sei. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1022—24. 24/3. [5/3.] Graz.) Bloch.

R. Kremann, *Über binäre Lösungsgleichgewichte zwischen Phenolen und Aminen.* (*I. Mitt.*) Nach Schreinemakers (Z. f. physik. Ch. **29**. 581; C. **99**. II. 696; vgl. auch C. **1900**. I. 9) verbinden sich Phenol u. Anilin in äquimolekularem Verhältnis. Vf. untersucht die Frage, ob die B. solcher Molekularverbb. eine allgemeine Eigenschaft von Phenolen u. Aminen ist, durch Aufnahme der Erstarrungskurven zwischen Anilin u. den Kresolen einerseits, Phenol u. p- u. o-Toluidin, m-Xylidin, β-Naphtylamin andererseits. Es ergab sich, daſs sowohl Anilin mit den Kresolen, als auch Phenol mit den höheren Homologen des Anilins in äquimolekularem Verhältnis zu Verbb. zusammentreten, woraus folgt, daſs die B. additioneller Verbb. mit Aminen anscheinend eine allgemeine Eigenschaft der Phenole ist, analog der B. von Additionsverbb. zwischen Aminen u. Nitrosodimethylanilin (Monatshefte f. Chemie **25**. 1311; C. **1905**. I. 163). Die Verb. von Dimethylanilin und Phenol konnte, wahrscheinlich wegen Unterkühlung, nicht fest erhalten werden.

Experimenteller Teil. *Verb.* von *o-Kresol* und *Anilin*, F. 8,3°. Die entsprechenden 2 eutektischen Punkte liegen bei 0° (31 Mol.-% Anilin, 69% o-Kresol) u. —20° (83% Anilin). — *Verb.* von *p-Kresol* mit Anilin, F. 19,2°. Eutektische Punkte 6° (27% Anilin) und —16° (89% Anilin). — *Verb.* von *m-Kresol* mit Anilin, E. —14,6°. Eutektische Punkte —30° (30% Anilin) und ebenfalls —30° (77% Anilin). — *Verb.* von *Phenol* u. *p-Toluidin*, F. 29°. Eutektische Punkte 17° (32% p-Toluidin) u. 10° (75% p-Toluidin). — *Verb.* von Phenol mit *o-Toluidin*, F. 34°. Der eutektische Punkt zwischen Phenol u. der Verb. liegt bei 19% o-Toluidin u. 10°; der zwischen der Verb. u. o-Toluidin war nicht zu ermitteln, da der E. reinen o-Toluidins nicht

beobachtet werden konnte. — *Verb.* von Phenol u. *m-Xylidin*, F. 16°. De
tische Punkt zwischen Phenol u. der Verb. liegt bei —2° u. 28°/$_0$ m-Xylid
andere, nicht experimentell feststellbare, vermutlich bei ca. —25° u 80°/$_0$ m-
— *Verb.* von Phenol mit *β-Naphtylamin*, F. 83,5°. Eutektische Punkte 8
35° (58°/$_0$, bezw. 4°/$_0$ β-Naphtylamin).

Bei *Dimethylanilin* u. Phenol war es nicht möglich, ein vollständiges S
diagramm wechselnder Gemenge zu liefern, da die im Schmelzfluſs wahrsc
vorhandene Verb. durch Kristallkeime von Phenol und Dimethylanilin nic
geschieden werden konnte. (Monatshefte f. Chemie **27**. 91—107. 16/3. 1906.
1905.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) B

R. Kremann u. **R. v. Hofmann**, *Über die Beständigkeitsgrenzen von Mo
verbindungen im festen Zustande und die Abweichungen bei denselben von
Neumannschen Gesetz.* Bei der zu den Unterss. über den Dissociationsgr
Molekularverbb. im Schmelzfluſs (vgl. Monatshefte f. Chemie **25**. 1215; C. 1
161) benötigten Best. der spez. Wärme solcher Verbb. im festen Zustand erg
daſs die durch Abkühlung von Temperaturen, die nur wenig unter dem
betreffenden molekularen Verb. lagen, erhaltenen Werte bedeutend höher waren
nach dem Kopp-Neumannschen Gesetz über das additive Verhalten der spez.
fester Stoffe berechneten, und zwar sind die Abweichungen umso gröſser, je
die Abkühlungstemperatur dem E. lag. Der Grund liegt darin, daſs die
derartigen Verbb. unter ihrem E. teilweise geschm. sind, wobei das beim
Schmelzfluſs zwischen der undissociierten Verb. und den beiden Komponent
stehende Gleichgewicht (l. c.) auch unter dem E., allerdings zu Gunsten u
ciierter Verb. verschoben, weiter besteht; es sind merkliche Mengen der eine
beider Komponenten vorhanden, was in vielen Fällen eine Schmelzersch
verursacht.

Der Überschuſs des experimentell bestimmten Wertes über den berec
setzt sich zusammen aus der Schmelzwärme einer oder beider Einzelkompo
der Verb., der Dissociationswärme u. der Lösungswärme der Verb. in einer,
beiden geschm. Komponenten. Die algebraische Summe dieser Überschüsse ist
dem Dissociationsgrad der Verbb. unter ihrem E. nicht direkt proportional, da s
Faktoren, welche die Abweichungen bedingen, bei den verschiedenen Temper
verschieden bemerkbar machen. — Mit den durch das Kopp-Neumannsche
geforderten gut übereinstimmenden Werte der spez. Wärme erhält man jedoch,
man die Verbb. von ca. Zimmertemperatur auf ca. 0° abkühlt, da bei diesen Te
turen der Dissociationsgrad praktisch 0° wird. Bei den verschiedenen Verbb. tr
in verschiedenen Temperaturintervallen unterhalb des F. ein (Dinitrotoluol-Nap
5° unter dem E., Phenol-p-Toluidin 20°, Pikrinsäure-Phenol ca. 80°), was a
deutende Unterschiede in den Wärmetönungen bei der B. derartiger Molekular
schlieſsen läſst.

Im experimentellen Teil beschreiben die Vff. die in oben skizzierter Ric
mit *Phenol-p-Toluidin*, *Phenol-Anilin*, *Phenol-Pikrinsäure*, *Dinitrophenol-Naph
Trinitrotoluol-Naphtalin*, *Dinitrotoluol-Naphtalin* und *Chlorcalciumhexahydrat*
stellten Verss. u. geben die Resultate tabellarisch und graphisch wieder. (M
hefte f. Chemie **27**. 109—24. 16/3. 1906. [21/12.* 1905.] Graz. Chem. Inst. d.
Blo

R. Kremann u. **O. Rodinis**, *Über den Einfluſs von Substitution in den
ponenten binärer Lösungsgleichgewichte.* (Vergl. Monatshefte für Chemie **25**.
C. **1905**. I. 162.) Der Beständigkeitsgrad additioneller Verbb. von nitrierten B
kohlenwasserstoffen hängt vor allem von der Elektroaffinität der Kompone
auſserdem aber noch von anderen Faktoren ab. Während die Einführung der

e in beliebiger Stellung die Additionsfähigkeit zwischen Anilin und Phenol beeinflufst (l. c.), wird durch Einführung der Nitrogruppe in das Anilin die onsfähigkeit vollständig aufgehoben, was sich durch die Verminderung der affinität leicht erklären läfst. Dagegen sollte bei Einführung der negativen ruppe in das saure Phenol in jedem Fall die Additionsfähigkeit erhöht werden; gte sich aber, dafs gerade das sauerste Nitrophenol, die O-Verb., sich mit nicht verbindet, während m- u. p-Nitrophenol Additionsprodd. liefern. Der s der Elektroaffinität wird also bei der O-Verb. von einem anderen Faktor übernsiert. Analog dem Anilin verhalten sich gegen die 3 Nitrophenole Harnstoff Jitrosodimethylanilin, ferner Naphtalin gegen die 3 Dinitrobenzole. Diese näfsigkeit wird gestört, wenn die Elektroaffinität zwischen den 2 Komponenten ler zu klein oder zu grofs wird; ersteres ist der Fall bei den Systemen l—Nitranilin, Pikrinsäure—Nitrophenol und Chlornitrobenzol—Naphtalin oder , wobei die Additionsfähigkeit völlig aufgehoben ist, letzteres ist an dem Ver- der Dioxybenzole gegen Anilin zu beobachten, wobei die Elektroaffinität der onenten den die B. von Molekularverbb. von O-Substitutionen hindernden s überwindet.

iesen der Elektroaffinität bei O-Verbb. entgegenwirkenden Faktor glauben f. am besten als „*sterische Valenzbehindernng*" zu deuten. Sie nehmen an, ie (bei ARMSTRONG-BAEYERs Benzolformel) nach innen gerichteten Valenzen ei derartigen Additionen nach Art der THIELEschen Partialvalenzen teilen u. ufsen richten; ein solches „Umklappen" bietet in den Stellungen 1:3 u. 1:4 Schwierigkeiten, dagegen kann die Valenzbetätigung bei 1:2-Stellung durch Raume einander relativ nahe befindlichen beiden Substituenten sterisch ert werden. — Bei Anwendung dieser Anschauung auf die B. von Additions- zwischen Dinitrotoluolen und Naphtalin, bezw. Anilin ersieht man, dafs Dinitrotoluol, welches die beiden NO_2-Gruppen, die Träger der Additionseit, in o-Stellung hat, sich mit Naphtalin nicht verbinden wird; 1,3,5- und Dinitrotoluol sind wegen der der Addition günstigen m-Stellung zur B. von geeignet, während im 1,2,6-Dinitrotoluol trotz der m-Stellung der NO_2-en diese Neigung dadurch sterisch erschwert wird, dafs zwischen den beiden ruppen die CH_3-Gruppe steht. Das Experiment schliefst sich diesen theoen Folgerungen an. — Die Affinität des Dinitrotoluols zum Anilin scheint r zu sein als die zum Naphtalin, da sich Anilin nur an 1,3,5-Dinitrotoluol t, nicht aber an die 1,2,4-Verb. etc. Die 1,3,5-Verb. scheint sich also besonders ne Valenzbetätigung zu eignen, während im 1,2,4-Dinitrotoluol die o-Stellung H_3-Gruppe zu einer NO_2-Gruppe bei geringer Affinität sterisch hindernd — Aufser dem o-Dinitrobenzol addiert auch p-Dinitrobenzol Anilin nicht, im satz zu den Systemen Dinitrobenzol—Naphtalin, was mit der geringeren ät des Dinitrotoluols zum Anilin im Vergleich zum Naphtalin übereinstimmt. xperimenteller Teil. In zahlreichen Tabellen u. Diagrammen legen die lgende Lösungsgleichgewichte fest. I. Anilin—Nitrophenole: *m*- u. *p-Nitro-* liefern mit *Anilin* Verbb. im äquimolekularen Verhältnis mit den FF. 22,5 u. 42°; chmelzdiagramm des *o-Nitrophenol—Anilingemisches* zeigt zwei sich schnei- annähernd Gerade. — II. Harnstoff—Phenol, bezw. Nitrophenole: . von 2 Mol. *Phenol* und 1 Mol. *Harnstoff* (vergl. ECKENROTH, Jahresber. f. ie **1886**. 548), F. 61°. Von den 3 *Nitrophenolen* geben die m- und p-Verb. larnstoff Verbb., F. 80,5, bezw. 116°. o-Nitrophenol u. Harnstoff geben nicht eine Verb., sondern sind auch nur begrenzt mischbar. — III. Naphtalin— trobenzole: *Naphtalin* verbindet sich mit *o-Dinitrobenzol* nicht, mit *m*- und *nitrobenzol* im äquimolekularen Verhältnis. (Die Darst. des p-Dinitrobenzols ieht am besten durch Eintragen von reinem Chinondioxim in k. HNO_3 (D. 1,52),

24stdg. Stehen, kurzes Erwärmen u. Eingießen in k. W.; Kristalle aus A., F. 171°). — IV. Phenol — Nitraniline: Keines der 3 *Nitraniline* gibt mit *Phenol* eine Additionsverb. — V. Pikrinsäure — Nitrophenole: Keine Verbindungen. — VI. Anilin — Dinitrobenzole: *o-* u. *p-Dinitrobenzol* verbindet sich nicht mit Anilin; *m-Dinitrobenzol* liefert eine Verb. im äquimolekularen Verhältnis. — VII. Naphtalin, bezw. Anilin. — m-, bezw. p-Chlornitrobenzol: Keine Verbb. o-Chlornitrobenzol konnte nicht zum Erstarren gebracht werden. — VIII. Anilin — Dioxybenzole: Anilin verbindet sich mit *Brenzkatechin* im äquimolekularen Verhältnis (F. der Verb. 39°); das Schmelzdiagramm zwischen Anilin u. *Hydrochinon* zeigt dagegen nicht bei 50 Mol.-%, sondern bei 66,6 Mol.-% Anilin einen ausgezeichneten Punkt. Schmelzen von *Resorcin* mit 50—88,7 Mol.-% Anilin konnten durch Impfen mit Anilin-, bezw. Brenzkatechinkristallen nicht zum Erstarren gebracht werden, enthalten also wahrscheinlich eine Verb. im unterkühlten Schmelzfluß. — IX. Naphtalin — Dinitrotoluole: *1,2,4-* u. *1,3,5-Dinitrotoluol* liefern Verbb. (F. der letzteren 63,5°), *1,2,6-* und *1,3,4-Dinitrotoluol* nicht [reines 1,3,5-Dinitrotoluol hat den F. 80° (aus h. W.); der bisher angenommene F. 87—92° ist durch mitkristallisierendes Dinitrotoluidin verursacht, von dem es durch heißes Wasser zu trennen ist]. — X. Anilin — Dintrotoluole: Von den untersuchten Dinitrotoluolen liefert nur *1,3,5-Dinitrotoluol* eine Anilinverb., und zwar im molekularen Verhältnis mit dem F. 44,5°. (Monatshefte f. Chemie **27**. 125—79. 16/3. 1906. [21/12.* 1905.] Graz. Chem Inst. d. Univ.) Bloch.

Mary Beatrice Thomas u. **Humphrey Owen Jones**, *Der Einfluß der Konstitution auf das Rotationsvermögen optisch-aktiver Stickstoffverbindungen. I. Teil.* (Kurze Reff. nach Proc. of the Cambridge Philos. Soc. s. S. 1152 und C. **1905**. I. 926.) Der Einfluß der Konzentration auf das Drehungsvermögen wurde beim d-*Phenylbenzylmethylallylammonium*-d-*kampfersulfonat* bestimmt $[\alpha]_D$ = 45,4° (*p* = 5,93) bis 47,0° (*p* = 0,553). Der Einfluß der Konzentration ist also nur gering. Der Einfluß der Temperatur wurde folgendermaßen gefunden: *Ammonium-d-kampfersulfonat*, $[\alpha]_D^{10}$ = 19,9°, $[\alpha]_D^{30}$ = 20,7°, $[\alpha]_D^{50}$ = 23,1° (*p* = 1,6—2). — *Ammonium-d-bromkampfersulfonat*, $[\alpha]_D^{10}$ = 83,5°, $[\alpha]_D^{30}$ = 84,7°, $[\alpha]_D^{50}$ = 89,0 (*p* = 1). — *d-Phenylbenzylmethylallylammonium-d-kampfersulfonat*, $[\alpha]_D^{10}$ = 46,0°, $[\alpha]_D^{30}$ = 46,8°, $[\alpha]_D^{50}$ = 47,3°. In den Fällen, in denen das substituierte Ammoniumjodid isoliert werden konnte, wurde auch dessen Drehungsvermögen in A. u. in Chlf. bestimmt. Der Wert war in Chlf. stets höher als in A., und die Jodide racemisierten sich in Chlf. mit wechselnder Geschwindigkeit.

Benzylreihe. *d-Phenylbenzylmethyläthylammonium-d-kampfersulfonat*, $[\alpha]_D^{10}$ = 15,15°, $[\alpha]_D^{50}$ = 16,4° (0,448 g in 13,638 g Lsg.). — *Phenylbenzylmethyl-n-propylammoniumjodid*. Farblose Prismen aus A. F. 167° unter Zers. — *Phenylbenzylmethyl-n-propylammonium-d-kampfersulfonat*. Prismen aus Essigester. F. 188°. Konnte nicht in die optischen Isomeren aufgelöst werden. — *Phenylbenzylmethyl-n-propylammonium-d-bromkampfersulfonat*. Farblose Nadeln aus Essigester. F. 148° unter Zers. $[\alpha]_D$ = —4,36 (0,295 g in 15,118 g Lsg.). — *Methylisopropylanilin*. Kp. 211—214°. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln aus A. F. 193—194°. — *Phenylbenzylmethylisopropylammoniumjodid*, $C_{17}H_{22}NJ$. Farblose, oblique Prismen aus Methylalkohol. F. 133°. — *Phenylbenzylmethylisopropylammonium-d-kampfersulfonat*, Tafeln vom F. 174—175°. Konnte nicht gespalten werden. — *Phenylbenzylmethylisopropylammonium-d-bromkampfersulfonat*, $C_{27}H_{36}O_4NBrS$. Farblose Prismen aus Essigester. F. 184° unter Zers. Ließ sich durch Umkristallisieren aus Chlf., Essigester oder W. in die optischen Isomeren spalten (l-Salz, wl.). — *l-Phenylbenzylmethylisopropylammonium-d-bromkampfersulfonat*, $[\alpha]_D^{7}$ = —22,6° (*p* = 1,431). — *l-Jodid*. Tetragonale Kristalle aus A. F. 132° unter Zers. $[\alpha]_D$ = —116° (0,102 g

in 10,464 g Lsg. in A.) = —138,0° (0,109 g in 25,069 g Lsg. in Chlf.). — *d-Jodid.* Bildet ebenfalls tetragonale Kristalle. Es konnte nicht ganz rein erhalten werden *Methylisobutylanilin*, Kp. 225—228°. — Chloroplatinat. Kristalle vom F. 180—184°. — *Phenylbenzylmethylisobutylammoniumjodid*, $C_{18}H_{24}NJ$. Prismen aus A. F. 148°. — *Phenylbenzylmethylisobutylammonium-d-kampfersulfonat.* Farblose Kristalle aus Aceton. F. 181°. Läßt sich nicht spalten. Dies gelingt dagegen beim *d-Bromkampfersulfonat* beim Umkristallisieren aus W. — *l-Phenylbenzylmethylisobutylammonium-d-bromkampfersulfonat*, $C_{28}H_{38}O_4NBrS$. Prismen vom F. 180°; wl. in k. W. $[\alpha]_D$ = —8,99° (1,134 g in 18,526 g Lsg. in W.). — *l-Phenylbenzylmethylisobutylammoniumjodid.* Kristalle. $[\alpha]_D$ = —97,3° (0,063 g in 11,404 g Lsg. in A.); ll. in Chlf. Wird in Chlf. schnell racemisiert. — *Methylisoamylanilin.* Fast farbloses Öl. Kp. 246—248°. Chloroplatinat. Gelbes Pulver. — *Phenylbenzylmethylisoamylammoniumjodid*, $C_{19}H_{26}NJ$. Farblose Nadeln aus A. F. 156°. — *d-Kampfersulfonat* läßt sich durch häufiges Umkristallisieren aus Aceton spalten. — *l-Phenylbenzylmethylisoamylammonium-d-kampfersulfonat*, $C_{29}H_{41}O_4NS$. F. 179—180°. $[\alpha]_D$ = —47,2° (0,120 g in 12,585 g Lsg. in W.). — *l-Phenylbenzylmethylisoamylammoniumjodid.* Nadeln aus A. F. 155—156°. $[\alpha]_D$ = —84,5 (0,1440 g in 10,394 g A.). Die Lsg. in Chlf. racemisiert sich langsam. — *Phenylbenzylmethylisoamylammonium-d-bromkampfersulfonat.* Farblose Platten aus Aceton. F. 179—180°. Läßt sich nicht spalten.

Allylreihe. *d-Phenylmethyläthylallylammonium-d-bromkampfersulfonat*, $C_{22}H_{32}O_4NBrS$. Farblose Prismen aus Aceton. $[\alpha]_D$ = 60,1° (0,4576 g in 25 ccm Lsg. in Aceton). — *Phenylmethyl-n-propylallylammoniumjodid*, $C_{13}H_{20}NJ$. Farblose, rechteckige Tafeln aus A. + Ä. F. 109—110°. — *d-Kampfersulfonat.* Rhombische Platten aus Aceton + Bzl. F. 167—168°. Läßt sich nur schwierig spalten. — *d-Bromkampfersulfonat*, $C_{23}H_{34}O_4NBrS$. Prismen aus Aceton + Bzl. F. 169—170°. Läßt sich spalten. — *d-Phenylmethyl-n-propylallylammonium-d-bromkampfersulfonat.* $[\alpha]_D$ = 76,5° (0,106 g in 12,45 g Lsg. in W.). Das aktive Jodid konnte nicht erhalten werden. — Chloroplatinat. Hellgelbes, kristallinisches Pulver; swl. in W. — *Phenylmethylisopropylallylammoniumjodid*, $C_{13}H_{20}NJ$. Farblose Prismen aus A. F. 171—172°. — *l-Phenylmethylisopropylallylammonium-d-kampfersulfonat*, $C_{23}H_{35}O_4NS$. Nadeln aus Aceton + Toluol. F. 168—169°. $[\alpha]_D^{20}$ = —11,9° (0,260 g in 12,637 g Lsg.). — *l-Phenylmethylisopropylallylammoniumjodid.* Prismen vom F. 171—172°; zwl. in k. A., swl. in Chlf. $[\alpha]_D$ = —20,7° (0,158 g in 10,604 g Lsg. in A.), $[\alpha]_D$ = —30,3° (0,125 g in 21,805 g Lsg. in Chlf.). — *Phenylmethylisopropylallylammonium-d-bromkampfersulfonat*, $C_{23}H_{34}O_4NBrS$. Kristalle aus Aceton. F. 169—171°; sll. in W. Läßt sich nicht spalten. — *Phenylmethylallylisobutylammoniumjodid*, $C_{14}H_{22}NJ$. Prismen aus Essigester. F. 143°. — *d-Kampfersulfonat*, $C_{24}H_{37}NSO_4$. Rhombische Prismen aus Bzl. oder Aceton. F. 173° unter Zers. Läßt sich durch Umkristallisieren aus Aceton spalten. — *l-Phenylmethylallylisobutylammonium-d-kampfersulfonat.* $[\alpha]_D^7$ = —1,13°, $[\alpha]_D^{50}$ = +2,87° (0,2625 g in 15,122 g Lsg. in W.). — *l-Phenylmethylallylisobutylammoniumjodid.* Farblose Prismen. F. 143°. — *Phenylmethylallylisoamylammoniumjodid*, $C_{15}H_{24}NJ$. Farblose Prismen aus Essigester oder A. + Ä. F. 135°. — *l-Phenylmethylallylisoamylammonium-d-kampfersulfonat*, $C_{25}H_{39}O_4NS$. Die Spaltung geschieht durch Umkristallisieren aus Methylal. F. 155°; sll. in Aceton und Essigester. Aus Bzl. benzolhaltige Nadeln. $[\alpha]_D^{15}$ = 7,16° (0,4655 g in 17,157 g Lsg.).

In beiden Reihen zeigt sich nach den vorstehenden Resultaten ein wohl charakterisiertes Maximum des Drehungsvermögens bei dem zweiten Glied der Reihen, der Propyl- oder Isopropylverb. Bei der Allylreihe ist das Drehungsvermögen dieser beiden Verbb. fast gleich, in der Benzylreihe dagegen stark verschieden. Die Anwendung der Hypothese von GUYE auf den Stickstoff gibt einen

Ausdruck des Drehungsvermögens der Verbb. mit Bezug auf die Massen der substituierenden Gruppen, der nicht gut mit den Resultaten übereinstimmt. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 10—11; J. Chem. Soc. London **89**. 280—310. Februar. Cambridge. Univ.-Lab.) POSNER.

Treat B. Johnson u. George S. Jamieson, *Über die molekulare Umlagerung unsymmetrischer Diacetylpseudothioharnstoffe in isomere symmetrische Derivate.* Es erschien nach den Ergebnissen der Untersuchungen von WHEELER und MERRIAM (Amer. Chem. J. **29**. 479; C. **1903**. I. 1308 und WHEELER und JOHNSON, Amer. Chem. J. **26**. 410; **27**. 270; C. **1901**. II. 1336; **1902**. I. 1300) wahrscheinlich, daſs Pseudothioharnstoffe unter geeigneten Bedingungen mit 2 Mol. eines Säurechlorids *unsymmetrische Diacylpseudothioharnstoffe*, $(RCO)_2NC(SR):NH$, geben würden. Dieser Annahme entsprechend erhielten die Vff. bei Einwirkung der berechneten Menge C_6H_5COCl und 2 Mol. KOH auf wässerige Lsgg. von Pseudomethyl- und Pseudoäthylthioharnstoff glatt den erwarteten unsymmetrischen *Dibenzoylpseudomethylthioharnstoff*, $(C_6H_5CO)_2NC(SCH_3):NH$ und *Dibenzoylpseudoäthylthioharnstoff*, $(C_6H_5CO)_2NC(SC_2H_5):NH$. Diese unsymm. Diacylpseudothioharnstoffe sind sehr unbeständig. Beim Kochen ihrer alkoh. Lsgg. oder beim Erhitzen über den F. werden sie glatt in den beständigen *symm. Dibenzoylpseudomethylthioharnstoff*, $C_6H_5CONHC(SCH_3):NCOC_6H_5$ und *Dibenzoylspeudoäthylthioharnstoff*, $C_6H_5CONHC(SC_2H_5):NCOC_6H_5$, umgelagert. Diese Umlagerung entspricht vollkommen der von WHEELER u. JOHNSON (l. c.) beobachteten Umlagerung der unsymm. Acylpseudothioharnstoffe, $RCO(R)NC(SR'):NH$, in die isomeren symm. Derivate, $RNHC(SR'):NCOR$. Die unsymm. und symm. Dibenzoylpseudothioharnstoffe unterscheiden sich in ihren Eigenschaften und besonders in ihrem Verhalten gegen Alkali und HCl scharf voneinander. Die labilen unsymm. Derivate werden durch Alkali in Benzoesäure u. den entsprechenden Monobenzoylpseudothioharnstoff zerlegt (vgl. dagegen das abweichende Verhalten der labilen Acylpseudothioharnstoffe, WHEELER und JOHNSON, l. c.), während die stabilen symm. Dibenzoylpseudothioharnstoffe in Alkali l. sind und durch S. unverändert wieder gefällt werden. Beim Kochen mit HCl werden sie in Merkaptan und Dibenzoylharnstoff zerlegt.

Vff. haben auch die Einw. von p-Brombenzoylchlorid und von Anisylchlorid auf Pseudomethylthioharnstoff untersucht. Unter analogen Versuchsbedingungen, wie bei der B. der unsymm. Dibenzoylpseudothioharnstoffe wurden in diesen Fällen Prodd. erhalten, die zweifellos Gemische der unsymm. und symm. Diacylderivate sind. Bei der Kristallisation aus A. gehen sie in die symm. Derivate über.

Experimentelles. *Unsymm. Dibenzoylpseudomethylthioharnstoff*, $(C_6H_5CO)_2NC(SCH_3):NH$. B. 25 g HJ-Salz des Pseudomethylthioharnstoffes werden in k. W. gelöst, mit einer konz. Lsg. der äquimol. Menge KOH (6,4 g) gemischt und abwechselnd in kleinen Mengen mit 16,1 g Benzoylchlorid und einer konz. wss. Lsg. von 6,4 g KOH unter Kühlung und starkem Schütteln versetzt. Der dicke Nd. des Diacetylderivats wird dann abfiltriert u. weitere Mengen durch Einw. von 15 g Benzoylchlorid und 8 g KOH auf das Filtrat erhalten. Das Prod. wird durch Waschen mit W. und Verreiben mit Ä. gereinigt. Bei gelindem Erwärmen mit 95%ig. A. geht es unverändert in Lsg. u. wird bei schnellem Abkühlen in Nadeln erhalten. F. 130—135° unter geringer Merkaptanentw., wird dann wieder fest, schm. teilweise bei 145—146° wieder u. zers. sich bei 175—185° unter starkem Aufbrausen. — *Symm. Dibenzoylpseudomethylthioharnstoff*, $C_6H_5CONHC(SCH_3):NCOC_6H_5$, lange Nadeln (aus A.), F. 147—148°. — *Unsymm. Dibenzoylpseudoäthylthioharnstoff*, $(C_6H_5CO)_2NC(SC_2H_5):NH$, wird analog wie der entsprechende Pseudomethylthioharnstoff erhalten. Schmilzt teilweise bei 104—105°, wird dann wieder fest und

schm. von neuem ohne Aufbrausen bei 110°. — *Symm. Dibenzoylpseudoäthylthioharnstoff*, $C_6H_5CONHC(SC_2H_5):NCOC_6H_5$, Nadeln (aus A.), F. 110—111°.

Symmetrischer Di-p-brombenzoylpseudomethylthioharnstoff, $BrC_6H_4CONHC(SCH_3):NCOC_6H_4Br$, Nadeln (aus Alkohol), F. 177—178°. Wird im Gegensatz zu den entsprechenden Dibenzoylpseudothioharnstoffen durch Alkali scheinbar vollkommen zers., ist aber gegen SS. sehr beständig. Bei langem Kochen mit HCl bleibt er unverändert, wird aber beim Kochen mit HBr unter Abspaltung von Merkaptan praktisch quantitativ in *symm. Di-p-brombenzoylharnstoff*, $C_{15}H_{10}O_3N_2Br_2$ (zers. sich bei 228—233° unter Aufbrausen, wl. in A. u. Essigsäure) umgewandelt. — *p-Brombenzoylharnstoff*, $BrC_6H_4CONHCONH_2$, wurde aus p-Brombenzoylchlorid und Harnstoff durch Erhitzen auf 150—155° dargestellt. Mkr. Kristalle (aus W.), F. 236 bis 237° unter Aufbrausen, wl. in A. u. W. — *p-Methoxybenzoylpseudomethylthioharnstoff*, $CH_3OC_6H_4NHC(SCH_3):NH$. B. Eine wss. Lsg. von 10 g HJ-Salz des Pseudomethylthioharnstoffs wird mit überschüssigem KOH und unter starkem Schütteln mit einer Bzl.-Lsg. von 7,8 g Anisylchlorid versetzt. Der Pseudothioharnstoff, dessen B. nur langsam erfolgt, wird mit Bzl. ausgeschüttelt, die Bzl.-Lsg. über $CaCl_2$ getrocknet und spontan verdunsten gelassen. Prismen, F. 103—105°, sll. in A. — *Symm. Di-p-methoxybenzoylpseudomethylthioharnstoff*, $CH_3OC_6H_4CONHC(SCH_3):NCOC_6H_4OCH_3$, Nadeln (aus A.), F. 159—160°. Wird beim Kochen mit HCl quantitativ unter Entw. von Merkaptan in *Dianisylharnstoff*, $C_{17}H_{16}O_5N_2$, umgewandelt. F. 205—207° unter Zers., wl. in A., W., Essigsäure. (Amer. Chem. J. **35**. 297—309. April. [3/1.] New-Haven, Conn. Sheffield Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

A. Hantzsch und **H. Gorke**, *Über chinoide aci-Nitrophenoläther.* Die Vff. haben die Beobachtung gemacht, dafs die *Nitrophenole* zwei strukturisomere Äther zu bilden vermögen, nämlich aufser den bekannten farblosen Äthern, Alk·O·Ar·NO_2, die farbigen, chinoiden *aci-Nitrophenoläther*, O : Ar : N(: O)·O·Alk. Die B. dieser aci-Nitrophenoläther erfolgt bei der Einw. von Alkylhalogenid auf die Ag-Salze der Nitrophenole. Die Ausbeute ist allerdings nur eine minimale, und es ist auch nicht möglich, die chinoiden Äther von den als Hauptprod. der Alkylierung resultierenden gewöhnlichen farblosen Nitrophenoläthern völlig zu trennen. Die aci-Äther lagern sich nämlich leicht in die farblosen Äther um, auch werden sie durch W. und A. leicht verseift. Sie sind von intensiv roter Farbe; ihr F. liegt mindestens 20° niedriger, als der ihrer Isomeren, in allen Medien sind sie leichter l. als diese. Die Verseifung erfolgt um so schneller, je stärker das betreffende Nitrophenol, oder richtiger aci-Nitrophenol, ist; das Trinitroderivat $O:C_6H_2(NO_2)_2:NO·O·Alk$ wird schon durch W. rasch in Pikrinsäure verwandelt. Durch die ebullioskopische Molekulargewichtsbest. wurden die aci-Äther als monomolekular erkannt. Hieraus, sowie aus dem Verhalten der Äther (Leichtigkeit der Verseifung) ergibt sich ihre Konstitution im Sinne der chinoiden Formeln.

Zur Darst. der aci-Äther müssen alle Stoffe in reinstem Zustande verwendet u. alle Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden. Die Ag-Salze der Nitrophenole werden mit CH_3J oder C_2H_5Br in geringem Überschufs übergossen und erst bei 0° und dann 1—2, höchstens 3 Tage bei Zimmertemperatur digeriert. Man extrahiert dann wiederholt mit völlig trockenem Ä., verdunstet das Filtrat möglichst rasch im Vakuum über H_2SO_4, sondert die meist an den Rändern der Schale befindlichen, undeutlich kristallinischen roten Massen von den weniger farbigen, gut kristallisierenden Anteilen am Boden und wiederholt mit den ersteren das Verf. etwa dreimal, jedoch jetzt unter Anwendung von Chlf., da sich hieraus die beiden Isomeren etwas schärfer absondern. Auch kann man aus der Chlf.-Lsg. durch allmählichen Zusatz von PAe. den echten Äther zum grofsen Teil fällen, während der aci-Äther

in Lsg. bleibt. Auf diese Weise erhält man als Rückstand ziemlich einheitlich aussehende rote Massen. Die Ausbeuten betragen 1—1,5%, der Theorie.

aci-Trinitrophenoläthyläther, $O:C_6H_2(NO_2)_2:NO\cdot O\cdot C_2H_5$, wurde mit einer Beimengung von ca. 10% Tinitrophenetol erhalten; dunkelrote M., F. 50—52°, sll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in Lg. Verwandelt sich binnen 2 Monaten vollständig in Trinitrophenetol; die Lsgg. des aci-Äthers in Ä., Chlf. wurden in 3—4 Wochen, die in Bzl. etwas langsamer entfärbt unter B. von Trinitrophenetol. Durch wss. A. u. durch W. wird der aci-Äther momentan und fast total verseift, während Trinitrophenetol unter diesen Bedingungen gar nicht u. selbst durch Alkalien nur langsam angegriffen wird. Hierauf läſst sich eine Best. des in dem möglichst reinen aci-Äther immer noch vorhandenen echten Äthers gründen. Die Umlagerung des aci-Äthers in Trinitrophenetol wird in indifferenter Lsg. durch HCl-Gas sehr beschleunigt; ähnlich wirkt Zinkstaub; auch NH_3 entfärbt fast momentan. — *aci-Trinitrophenolmethyläther* schm. bei 40—42°. — *aci-o-Nitrophenolmethyläther*, $O:C_6H_4:N\cdot O\cdot O\cdot CH_3$. Die Trennung dieses Äthers von o-Nitroanisol erfolgte durch wiederholtes Ausfrieren des letzteren; es wurde schlieſslich ein ca. 20% Nitranisol enthaltender aci-Äther erhalten. Dieser Äther ist viel beständiger als aci-Trinitrophenoläther; er hält sich in trockenem Zustande unverändert; auch durch W. wird er langsamer verseift, obgleich er sich darin ziemlich reichlich löst. — *aci-2,4-Dinitrophenoläthyläther*, $O:C_6H_3(NO_2):N\cdot O\cdot O\cdot C_2H_5$, wurde als rote M. erhalten, die aber viel Dinitroanisol enthielt. — Aus *p-Nitrophenol* und CH_3J erhielt schon FRITZSCHE (LIEBIGS Ann. **110**. 166) ein öliges Nebenprodukt. Dieses liefert beim Schütteln mit W. viel freies p-Nitrophenol; löst man es in ätherhaltigem W. und versetzt mit HCl, so wird die gelbe Lsg. nicht sofort, sondern erst nach einigen Sekunden farblos. Hiernach scheint in dem öligen Prod. aci-p-Nitrophenoläther vorhanden zu sein. — Die Existenz von aci-m-Nitrophenoläthern lieſs sich bisher nicht mit Sicherheit nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1073—84. 24/3. [5/3.].)

PRAGER.

A. Hantzsch, *Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen.* Nach den Ausführungen des Vfs. sind alle echten Nitrokohlenwasserstoffe sowohl der Fettreihe wie der Benzolreihe, auch alle Polynitrokörper, wie Trinitrobenzol, Trinitromethan, Tetranitromethan, trotz mancher gegenteiligen Literaturangaben farblos; farblos sind auch alle substituierten, echten Nitrobenzole mit konstitutiv unveränderlichen Substituenten, also namentlich auch alle Nitrophenolderivate von eindeutiger Konstitution, deren H-Atom durch Alkyl oder Acyl ersetzt ist, z. B. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Die Nitrogruppe wird also auch durch gröſste Anhäufung an sich niemals zu einem Chromophor. Farbig sind nur manche freien Nitrophenole u. sämtliche Nitrophenolsalze. Diese Erscheinung ist von ARMSTRONG durch Annahme einer chinoiden Konstitution der Nitrophenolsalze erklärt worden. Durch die Entdeckung der chinoiden aci-Nitrophenoläther neben den echten Nitrophenoläthern (vgl. das vorst. Ref.) ist die Berechtigung dieser Auffassung direkt, u. zwar rein chemisch bewiesen. Was die freien Nitrophenole betrifft, so sind diese zwar als tautomere Substanzen nur in einer Form bekannt, man kann aber jetzt aus ihrer Farbe einen Schluſs auf ihre Konstitution — im Sinne der Formeln $HO\cdot Ar\cdot NO_2$ und $O:Ar:N(:O)\cdot OH$ — ziehen. Die farblosen Nitrophenole (z. B. p-Nitrophenol) sind in festem Zustande fast vollständig wahre Nitrokörper; die schwach farbigen Nitrophenole (z. B. o-Nitrophenol) sind feste Lsgg. von (wenig) aci-Nitrophenol in (viel) echtem Nitrophenol. Das Verhältnis der beiden Formen in der festen Lsg. ist von der Temperatur abhängig, beim Erwärmen vertieft sich die Farbe der festen Nitrophenole, die aci-Form nimmt also an Menge zu; beim Abkühlen tritt das Umgekehrte ein. Den Betrag der in fester Lsg. anwesenden aci-Form kann man bisher nur schätzen; er ist stets nur sehr gering.

Daſs die Nitrophenolsalze bisweilen weniger intensiv farbig sind als die entsprechenden aci-Nitrophenoläther (z. B. Pikrate gelb, aci-Trinitrophenoläther rot), kann entweder daran liegen, daſs noch merkliche Mengen der farblosen, echten Nitrophenolsalze mit anwesend sind, oder aber auf folgende Tatsache zurückzuführen sein. Vf. hat gefunden, daſs alle Nitrophenole zwei Reihen von Salzen — gelbe und rote — bilden, worüber später berichtet werden soll. Möglicherweise entsprechen nun nur die roten Salze den (roten) aci-Äthern, so daſs die gelben Salze überhaupt mit den aci-Äthern nicht direkt verglichen werden können.

Die Farbintensität von Nitrophenollösungen wechselt je nach der Natur des Lösungsmittels; man kann daran den Grad der intramolekularen Umlagerung von aci- u. Phenolform mit bloſsem Auge erkennen. Lg- (besser Hexan-)Lsgg. sind fast farblos, enthalten also fast nur echte Nitrophenole, Chlf.-Lsgg. sind schwach, Bzl.-Lsgg. etwas stärker, Ä.- und A.-Lsgg. meist deutlich farbig, wobei auch wiederum die Farbintensität mit steigender Temperatur wächst; in wss. Lsgg. ist die Menge der aci-Form auf Kosten der echten Nitrophenole am stärksten vermehrt. Die seit Aufstellung der Dissociationstheorie vielfach verbreitete Ansicht, daſs an sich farblose Stoffe durch bloſsen Übergang in den Ionenzustand farbig werden, ist nach dem Vf. nicht mehr haltbar. Denn die aci-Nitrophenoläther, welche als Ester überhaupt nicht ionisierbar sind, sind dennoch ebenso farbig wie die Salze der Nitrophenole. Dadurch ist die Annahme, daſs die Ionisation die Körperfarbe bedinge, als unrichtig erwiesen, und die alte, rein chemische Theorie der Indikatoren ist wieder in ihre Rechte einzusetzen. Zu modifizieren ist auch die Vorstellung von der Entstehung der Farbe durch chromophore und auxochrome Gruppen; denn die Wirkungen der chromophoren Nitrogruppe und der auxochromen Hydroxylgruppe sind nicht voneinander zu trennen, sondern zu kombinieren.

Da sich die Nitrophenole beim Lösen in W. sowohl ionisieren wie isomerisieren können, so können a priori in der wss. Lsg. folgende Molekülgattungen vorhanden sein: $HO \cdot Ar \cdot NO_2$, $O : Ar : NO_2H$, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O'$, $O : C_6H_4 : NO_2'$, $H^\cdot$. Durch eine Kombination der Bestst. der Leitfähigkeit und der Farbintensität läſst sich die Quantität der verschiedenen Gattungen annähernd bestimmen. Für 2,4-Dinitrophenol und p-Nitrophenol ergab sich das einfache Resultat, daſs der farbige, also isomerisierte Anteil annähernd proportional dem leitenden, also dissociierten Anteile ist, d. h. die wss. Lsgg. enthalten ganz überwiegend undissociiertes, echtes Nitrophenol, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, u. dissociiertes aci-Nitrophenol, $O : C_6H_4 : NO_2' + H^\cdot$, und nur ganz untergeordnet dissociiertes, echtes Nitrophenol, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O' + H^\cdot$, und undissociiertes aci-Nitrophenol, $O : C_6H_4 : NO_2H$.

Da auch die m-Nitrophenole schwach farbig sind und stark farbige Salze erzeugen, so nimmt Vf. aus Gründen der Analogie auch bei ihnen eine Isomerisation zu m-Chinoiden an, obschon freilich die Existenz m-chinoider aci-Nitrophenoläther bis jetzt nicht nachgewiesen werden konnte.

Im experimentellen Teile der Abhandlung zeigt Vf., daſs viele bisher für gefärbt gehaltene Nitroverbb. im reinsten Zustande farblos sind; hierher gehören: *Nitrobenzol*, *o-*, *m-* und *p-Dinitrobenzol*, *1,2,4-* und *1,3,5-Trinitrobenzol*, *Trinitrotoluol*, *Trinitroxylol*, *Trinitrocumol*, *β-Nitronaphtalin*, *Trinitroanisol*, *Trinitrophenetol*, *Trinitrophenolacetat*, *o-Nitroanisol*, *o-Nitrophenolacetat*.

Über die Menge der in den festen Nitrophenolen als feste Lsg. vorhandenen farbigen aci-Nitrophenole wurden einige Anhaltspunkte gewonnen durch Vergleich der Farbintensität der Wasserstoffverbb. mit der ihrer Alkalisalze, die als „totale Chinoide" betrachtet wurden. Sehr verd. Lsgg. ($^1/_{1000}$-n.) von Kaliumpikrat, bezw. o-Nitrophenolat wurden so lange zu einer bekannten Menge (50 g) von Kreide hinzugefügt, bis die M. nach dem Trocknen möglichst genau die gleiche Farbintensität aufwies, wie reinstes gepulvertes Trinitrophenol, bezw. o-Nitrophenol, wobei die

Farben durch die Strichmethode verglichen wurden. Es ergab sich, dafs der chinoide Anteil in den Nitrophenolen nicht über 1% beträgt.

Die mittels Spektrographen ausgeführte photographische Unters. erwies zunächst die völlige optische Farblosigkeit von Trinitroanisol, Trinitrophenetol, o-Nitroanisol und im Gegensatze dazu die starke Lichtabsorption des aci-o-Nitrophenoläthers und des aci-Trinitrophenoläthers; gleich konz. Lsgg. dieser beiden absorbieren fast gleich stark. Eine zweite Beobachtungsreihe zeigte für die o-Nitroreihe, dafs der Farbunterschied zwischen Alkalisalz und aci-Äther sehr gering ist (die etwas tiefer roten Lsgg. des aci-Äthers absorbieren etwas stärker). Drittens wurde o-Nitrophenol mit seinem Na-Salz optisch verglichen. Das Absorptionsvermögen des o-Nitrophenols ist natürlich viel schwächer als dasjenige seines Salzes, bleibt aber selbst in rauchender HCl noch deutlich bestehen, im Unterschiede zu den Fehlern jeder Absorption in o-Nitroanisol. Auch reinste, anscheinend farblose Pikrinsäure absorbiert im Gegensatze zu Trinitroanisol selbst in indifferenten Lösungsmitteln merklich violettes Licht, enthält also etwas aci-Trinitrophenol.

Die kolorimetrischen Bestst. des farbigen chinoiden Anteils in wss. Nitrophenollsgg. durch Vergleich mit gleichkonz. Lsgg. der Nitrophenolsalze wurden mittels eines KRÜSSschen Doppelspaltapparates ausgeführt. Die Zusammenstellung des Resultats mit demjenigen der Leitfähigkeitsbest. zeigt Übereinstimmung bei 2,4-Dinitrophenol, d. h. der zu aci-Dinitrophenol isomerisierte Anteil ist auch völlig ionisiert, der farblose Anteil ist undissociiertes Dinitrophenol. Annähernde Übereinstimmung ergab sich noch bei Trinitrophenol u. bei p-Nitrophenol; bei letzterem aber scheinen schon gewisse Mengen von undissociiertem aci-Nitrokörper vorhanden zu sein. Bei o-Nitrophenol sind ca. 2% undissociierter aci-Nitrokörper vorhanden. Wss. Lsg. von o-Nitrophenol werden selbst durch Zusatz von viel HCl nicht farblos, enthalten also auch dann noch undissociiertes aci-Nitrophenol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1084—1105. 24/3. [5/3.].) PRAGER.

A. Hantzsch und **S. M. Auld**, *Über Merkurinitrophenole.* Vff. haben die bisher nicht bekannten Merkuriderivate der Nitrophenole dargestellt. Sie existieren in zwei Typen: als echte Merkurisalze der Nitrophenole und nach Einwanderung des Hg in den Benzolkern als wahre Merkurinitrophenole. Letztere bilden eigentümlich gefärbte Merkurianhydride, deren Konstitution durch die nebenstehende chinoide Formel auszudrücken ist. Die diesen Anhydriden zugehörenden Merkurinitrophenole und ihre Salze zeigen analoge Eigenschaften und Farbenerscheinungen wie die Hg-freien Nitrophenole; sie sind aufzufassen als feste Lsgg. von aci-Nitrokörpern $O:Ar(HgX):NO_2H$ in echten Nitrokörpern $HO\cdot Ar(HgX)\cdot NO_2$, während die aci-Merkurinitrophenole in Form ihrer Alkalisalze $O:Ar(Hg\cdot OH):NO_2\cdot Me$ stabilisiert sind.

$$O:C_6H_3{<}^{NO}_{Hg}{>}O$$

Die echten Merkurisalze der Nitrophenole ($O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot hg$ oder $O:Ar:NO_2\cdot hg$) entstehen primär aus o- und p-Nitrophenolen, sowie aus 2,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrophenol durch HgO oder Merkuriacetat. Die Salze der Mononitrophenole sind wenig beständig, die der Polynitrophenole sind beständig. Beim Kochen mit W. liefern diese Salze neben freien Nitrophenolen die erwähnten Merkurinitrophenolanhydride gemäfs der Gleichung:

$$(NO_2\cdot C_6H_4\cdot O)_2Hg = NO_2\cdot C_6H_4\cdot OH + O:C_6H_3{<}^{NO}_{Hg}{>}O.$$

Diese Anhydride sind ziemlich indifferente Verbb., sie geben nicht mehr die Rkk. der Hg-Ionen und sind Nichtelektrolyte. Durch Alkali werden sie in Salze der aci-Reihe aufgespalten, und sie sind daher als innere Anhydride der Merkuri-

aci-Nitrophenole zu betrachten. HCl erzeugt aus den Anhydriden Merkurichloridnitrophenole, z. B. $O_2N \cdot C_6H_2(HgCl) \cdot OH$, H_2SO_4 erzeugt Merkurihydratnitrophenole, z. B. $O_2N \cdot C_6H_3(Hg \cdot OH) \cdot OH$. Diese Chloride u. Hydrate sind in W. wl., in indifferenten organischen Mitteln meist farblos l. Aus den Chloriden und Hydraten erhält man durch Alkalien momentan, aus den Anhydriden langsam, intensiv farbige Merkurihydrat-aci-nitrophenolsalze, $O : Ar(Hg \cdot OH) : NO_2Me$, welche noch tiefer gefärbt sind, als die zugehörigen aci-Nitrophenolsalze; HCl u. H_2SO_4 regenerieren aus ihnen die Chloride bezw. Hydrate.

Die Ortsbestimmung des Hg (mittels J oder Br) ergab, dafs das Hg bei 2,4-Dinitrophenol und p-Nitrophenol in o-Stellung, bei o-Nitrophenol in p-Stellung zu OH tritt.

Echtes Merkuripikrat, $O : C_6H_2(NO_2)_2 : NO_2 \cdot hg + 2H_2O$. Orangefarbige Nadeln, zl. in W. und Alkohol. Zeigt die Hg-Reaktionen. — *Merkuripikrinsäureanhydrid*, $O : C_6H(NO_2)_2{<}^{NO}_{Hg}{>}O$. Citronengelbe Kristalle aus W., wl. — *Merkurichloridtrinitrophenol*, $HO \cdot C_6H(NO_2)_3(HgCl)$, schwachgelbe Kristalle (aus Chlf.), F. 118°, in A. und Pyridin tiefgelb l.; in Chlf. wl. mit viel hellerer Farbe. — *Na-Salz der Merkuripikrinsäure*, $O : C_6H(NO_2)_2(Hg \cdot OH)(: NO_2 \cdot Na)$, gelbe Nadeln (aus A.), ll. in W. — *Merkurihydrattrinitrophenol*, $HO \cdot C_6H(NO_2)_3(Hg \cdot OH)$, fast farblos, l. in A., Aceton, fast unl. in W. — *Merkuri-aci-dinitrophenolanhydrid*, $O : C_6H_2(NO_2){<}^{NO}_{Hg}{>}O$, citronengelbes Pulver, wl. in W., A., ll. in Pyridin, sonst unl. — *Verb. mit Pyridin* $C_6H_2O_5N_2Hg + C_5H_5N$, dunkelgelb, unl., verliert beim Erhitzen das Pyridin. — *Merkurichloriddinitrophenol*, $HO \cdot C_6H_2(HgCl)(NO_2)_2$, farbloses Kristallpulver, F. 182°, unl. in W., l. in organischen Mitteln. — *Na-Salz des Merkurihydrat-aci-dinitrophenols*, $O : C_6H_2(NO_2)(Hg \cdot OH) : NO_2 \cdot Na$, orangerote Prismen mit 1 Mol. H_2O. — *Merkurihydratdinitrophenol*, $HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2(Hg \cdot OH)$, fast farbloses Kristallpulver, ll. in Pyridin mit gelber Farbe, mäfsig l. in A. und Essigester ohne Farbe. — *Merkuri-aci-p-nitrophenolanhydrid*, $O : C_6H_3{<}^{NO}_{Hg}{>}O$, gelbes Pulver, l. in Pyridin, etwas l. in W., sonst unl. — *Verb. mit Pyridin* $C_6H_3O_3NHg + C_5H_5N$, scharlachrotes Pulver, verliert gegen 190° das Pyridin, nur in A. etwas l. — *Merkurichlorid-p-nitrophenol*, $HO \cdot C_6H_3(HgCl) \cdot NO_2$, fast farblose Kristalle (aus A.), F. 175°, fast farblos l. in A., Essigester. — *Na-Salz des Merkurihydrat-aci-p-nitrophenols*, $O : C_6H_3(Hg \cdot OH) : NO_2 \cdot Na + \frac{1}{2}H_2O$, ll. in W. mit gelber Farbe. — *Merkurihydrat-p-nitrophenol*, $HO \cdot C_6H_3(Hg \cdot OH) \cdot NO_2$, farblos, amorph, F. 206°, in A., Aceton, Essigester farblos, in Pyridin schwach gelb löslich. — *Merkuri-aci-o-nitrophenolanhydrid*, $O : C_6H_3{<}^{NO}_{Hg}{>}O$, gelber, unl. Nd. — *Merkurichlorid-o-nitrophenol*, $HO \cdot C_6H_3(HgCl)$ NO_2, schwach gelbliche Kristalle, in Essigester und Aceton farblos, in Pyridin gelb l., in Chlf. unl. — *Na-Salz des Merkurihydrat-aci-o-nitrophenols*, $O : C_6H_3(Hg \cdot OH) :$ $NO_2 \cdot Na$, tiefrote Kristalle. — *Merkurihydrat-o-nitrophenol*, $HO \cdot C_6H_3(Hg \cdot OH) \cdot NO_2$, schwachgelbe Nadeln, F. 240—250°, ll. in Aceton mit schwach gelber, schwerer l. in h. A. mit noch hellerer Farbe, fast unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1105—17. 24/3. [5/3.].) Prager.

C. Loring Jackson u. **Latham Clarke**, *Additionsprodukte von Chinonen und tertiären Aminen.* Berichtigung. Am Schlufs des Ref. S. 31 ist an Stelle von *Additionsprodukt aus Bromanil und Dimethyl-p-toluidin* zu setzen: *Additionsprodukt aus Dichlortoluchinon und Dimethyl-p-toluidin.* Vor dem Schlufscitat ist einzuschalten: *Additionsprodukt aus Bromanil und Dimethyl-p-toluidin*, $C_6Br_4O_2C_6H_4(CH_3)$

$N(CH_3)_2$, hellblaue Kristalle, F. 109°, im wesentlichen unl. in A., wird aber durch A. zers.) ALEXANDER.

Hamilton Bradshaw, *Relative Oxydationsgeschwindigkeiten von o-, m- und p-Verbindungen.* Vf. hat die Oxydationsgeschwindigkeit in der Weise bestimmt, daſs die Anzahl ccm einer $KMnO_4$-Lsg. von bestimmter Konzentration gemessen wurden, die von einer gegebenen Menge der untersuchten Substanz in gegebener Zeit oxydiert wurden. Untersucht wurden die Oxybenzoesäuren, die Aminobenzoesäuren, die Nitrophenole, die Nitraniline und die Toluidine. Bei allen 5 Gruppen wurden nur in alkal. Lsg. gleichmäſsige Resultate erhalten. Die Geschwindigkeit der Oxydation ist bei den isomeren Verbb. deutlich verschieden und nimmt in der Reihenfolge m-, o-, p-Verb. ab. (Amer. Chem. J. **35**. 326—35. April 1906. [Juni 1905.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Hamilton Bradshaw, *o-Sulfaminobenzoesäure und verwandte Verbindungen.* Vf. macht einige ergänzende, bezw. berichtigende Mitteilungen zu der Abhandlung von WILSON (Amer. Chem. J. **30**. 353; C. **1904**. I. 276). — WILSON erhielt die *o-Sulfaminbenzoesäure*, $C_6H_4(SO_2NH_2)CO_2H$, in 2 Formen, Platten (wasserfrei) und Nadeln ($+{}^1/_2H_2O$) und sieht die bei der Hydrolyse des Benzoesäuresulfinids angewandte Menge Alkali als ausschlaggebend für die B. der verschiedenen Kristallformen an. Vf. zeigt, daſs diese Annahme nicht zutrifft, u. daſs auch die An- oder Abwesenheit von Benzoesäuresulfinid nicht bestimmend auf die Kristallform einwirkt. Die Platten entstehen wahrscheinlich nur dann, wenn die angesäuerte Lsg. bei der Kristallisation möglichst wenig Störungen erleidet. Erneute Verss. über den Zersetzungspunkt der S. ergaben, daſs beide Kristallformen bei 2-stündigem Erhitzen auf 114—116°, sowohl in einem schnellen Luftstrome, als auch im geschlossenen Rohre, in Benzoesäuresulfinid übergehen — Durch Einw. von Ammoniumthiocyanat auf o-Sulfaminobenzoesäure hat WILSON eine Verb. erhalten, die er für o-Sulfaminbenzamid, $C_6H_4(CONH_2)(SO_2NH_2)$, hält. Die nach den Angaben von WILSON entstehende Verb. (F. 256—257°, unkorr., ll. in W., unl. in k., etwas l. in h. A.) gibt bei Einw. von wss. NaOH in der Kälte NH_3 ab und ist *o-carbaminbenzolsulfosaures NH_4*, $C_6H_4(CONH_2)SO_2ONH_4$. — Nach WILSON entsteht bei Einw. von $POCl_3$ auf o-carbaminbenzolsulfosaures K eine Verb. F. 63°, die er als o-Carbaminbenzolsulfochlorid ansieht. Vf. erhielt nach den Angaben WILSONs eine Verb. F. 69—70° (unkorr.), die identisch ist mit dem von SOHON (Amer. Chem. J. **20**. 271; C. **98**. I. 1105) und von JESURUN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2288; C. **93**. II. 862) erhaltenen *o-Cyanbenzolsulfochlorid*, $C_6H_4(CN)SO_2Cl$. Dasselbe Chlorid wurde vom Vf. auch durch Einw. von $POCl_3$ auf o-cyanbenzolsulfosaures K dargestellt. Aus dem Umstande, daſs bei der Einw. von $POCl_3$ auf o-carbaminbenzolsulfosaures K gleichzeitig eine Entwässerung der $CONH_2$-Gruppe erfolgt, erklärt es sich, daſs WILSON durch Einw. von NH_3 auf das von ihm für o-Carbaminbenzolsulfochlorid angesehene Chlorid kein o Sulfaminbenzamid erhalten konnte. Aus nach der WILSONschen Methode dargestelltem Chlorid erhielt Vf. den Angaben JESURUNs (l. c.) entsprechend bei Einw. von überschüssigem NH_3 *Pseudosaccharinamid* (F. 297°, unkorr.), bei Einw. der ber. Menge NH_3 in Bzl. *o-Cyanbenzolsulfamid*, $C_6H_4(CN)SO_2NH_2$. Letzteres schmilzt bei 160° (unkorr.) u. geht beim F. vollkommen in das isomere, bei 297° schm. Pseudosaccharinamid über. Bei schnellem Erhitzen wird kein Schmelzen bei 160° beobachtet, woraus sich die Angabe JESURUNs, daſs die Verb. oberhalb 260° schmelze, erklärt. Wird o-Cyanbenzolsulfamid mit verd. NaOH erwärmt, so geht es in Benzoesäuresulfinid über. Das Diamid, falls es zuerst gebildet wird, gibt sofort NH_3 ab. o-Sulfaminbenzamid ist noch nicht dargestellt worden. — Wirkt eine Natriumhypobromitlsg. bei 80° allmählich auf eine

alkal. Lsg. von o-carbaminbenzolsulfosaurem K ein, so entsteht *Anilin-o-sulfosäure*, $C_6H_4(NH_2)SO_3H$. Wird das Natriumhypobromit schnell einer k. Lsg. des Carbamids zugefügt, so wird als Hauptprod. der Rk., *Tribromanilin*, bei langsamem Zusatz des Natriumhypobromits zu einer k. Lsg. des Carbamids *p-Bromanilin-o-sulfosäure* gebildet. (Amer. Chem. J. **35**. 335—40. April 1906. [Juni 1905.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Hamilton Bradshaw, *Einige Derivate der Phenylglykokoll-o-sulfosäure. Anilin-o-sulfosäure* kann leichter als aus o-Carbaminbenzolsulfosäure (vgl. das vorst. Ref.) nach der von KREISS (LIEBIGs Ann. **286**. 377; C. **95**. II. 485) angegebenen Methode durch Entfernen des Broms aus der p-Bromverb. erhalten werden. Vf. beabsichtigte, aus Anilin-o-sulfosäure eine der Phenylglykokoll analoge Sulfosäure darzustellen u. diese zu einer dem Indigo entsprechenden Verb. $C_6H_4{<}{NH \atop SO_2}{>}C : C{<}{NH \atop SO_2}{>}C_6H_4$ zu kondensieren. Verss., Anilin-o-sulfosäure, analog wie Anthranilsäure, mit Chlor- oder Bromessigsäure zu kondensieren, verliefen negativ. Dagegen konnte *Phenylglykokoll-o-sulfosäure*, $C_6H_4(SO_3H)NHCH_2CO_2H$, entsprechend dem Verf. der D. R. P. 117924 u. 120105 (C. **1901**. I. 486. 978) zur Darst. von Phenylglycin-o-carbonsäure (Einw. von Formaldehyd u. HCN auf Anthranilsäure) erhalten werden. B. 8,65 g Anilin-o-sulfosäure werden in 50 ccm h. W., das 3,25 g wasserfreies Kaliumcarbonat enthält, gelöst. Die Lsg. wird mit 10 ccm HCl (D. 1,16) und dann mit einer konz. KCN-Lsg. versetzt, bis das Gemisch gegen Kongorotpapier neutral ist. Dann wird mit einigen Tropfen HCl schwach angesäuert und 3,75 ccm 40%iger Formaldehydlsg. zugefügt und das Gemisch ca. 1 Stde. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz einer konz. Lsg. von 8 g KOH wird die Lsg. gekocht, bis kein NH_3 mehr entweicht. Nach dem Abkühlen wird genügend HCl zugesetzt, um die Phenylglykokoll-o-sulfosäure als saures K-Salz, das in W. wl. ist, zu fällen. Aus einer Lsg. dieses Salzes in konz. HCl kristallisiert die freie Sulfosäure. — In genau der gleichen Weise wird aus der leichter zugänglichen p-Bromanilino-o-sulfosäure (statt 8,65 g der bromfreien Sulfosäure werden 12,6 g der bromhaltigen S. angewendet) *p-Bromphenylglykokoll-o-sulfosäure*, $C_6H_3Br(SO_3H)NHCH_2CO_2H$, erhalten. Die freie S. ist sll. in W., aber bedeutend weniger l. in konz. HCl. Saures K-Salz, $C_6H_3Br(SO_3K)NHCH_2CO_2H$, Nadeln (aus h. W.), unl. in k. W. Wird die freie, mit KCl verunreinigte S. in absol. Methylalkohol gel. und die auf ein kleines Volumen eingedampfte Lsg. mit Ä. versetzt, so fällt ein Nd., der die *Estersäure* $C_6H_3Br(SO_3H)NHCH_2CO_2CH_3$ darstellt. Nach 5 verschiedenen Methoden, die zur Darst. von Indigo aus Phenylglykokoll-o-carbonsäure angewendet werden, wurde versucht, aus p-Bromphenylglykokoll-o-sulfosäure ein dem Indigo entsprechendes Derivat zu erhalten. Alle diese Verss. verliefen negativ. Bei der Einw. von rauch. H_2SO_4 auf p-Bromphenylglykokoll-o-sulfosäure entsteht p-Bromanilin-o-sulfosäure. (Amer. Chem. J. **35**. 340—46. April 1906. [Juni 1905.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Ch. Moureu u. **J. Lazennec**, *Kondensation der Acetylenamide mit den Phenolen. Allgemeine Methode zur Synthese der β-Oxyphenyläthylenamide.* In der gleichen Weise wie die Acetylennitrile (S. 1095), kondensieren sich auch die Acetylenamide mit den Phenolen, u. zwar im letzteren Falle zu den β-substituierten β-Oxyphenylakrylsäureamiden. Dargestellt wurden das *β-Amyl-β-o-kresoxyakrylsäureamid*, $C_5H_{11}\cdot C(OC_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CONH_2$, Fl., *β-Hexyl-β-phenoxyakrylsäureamid*, $C_6H_{13}\cdot C(OC_6H_5):CH\cdot CONH_2$, Fl., *β-Phenyl-β-phenoxyakrylsäureamid*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_5):CH\cdot CONH_2$, F. 195—197°, *β-Phenyl-β-o-kresoxyakrylsäureamid*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CONH_2$, F. 168°, *β-Phenyl-β-guajakoxyakrylsäureamid*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_4\cdot OCH_3):CH\cdot CONH_2$, F. 158°. Durch sd. 10%ig. H_2SO_4 werden diese Verbb. im Laufe

einiger Stunden in Keton und Phenol, das Hexylphenoxyakrylsäureamid z. B. in Methylhexylketon und Phenol, gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 894 bis 895. [9/4.*].) DÜSTERBEHN.

Thomas Stewart Patterson und **John Frew**, *Menthylbenzolsulfonat und Menthylnaphtalin-β-sulfonat.* Die Untersuchung wurde unternommen, um den Einfluſs der genannten Säureradikale auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper festzustellen. *Menthylbenzolsulfonat*, $C_{16}H_{24}O_3S$. Aus 18,7 g Menthol in 60 g Pyridin mit 21,1 g Benzolsulfochlorid in einer Kältemischung. Nadeln aus A. oder PAe. F. 80°; ll. in h. A. und PAe. Zersetzt sich beim Erhitzen auch im Vakuum. $[\alpha]_D^{18,8}$ = —73,02° (p = 4,72 in A.), $[\alpha]_D^{19,3}$ = —64,17° (p = 5,014 in Bzl.). — *Menthylnaphtalin-β-sulfonat*, $C_{20}H_{14}O_3S$, entsteht aus 18,7 g Menthol in 90 g Pyridin mit 27,2 g Naphtalin-β-sulfochlorid. Gut ausgebildete Kristalle aus A. F. 114 bis 114,5°; sll. in h. A. $[\alpha]_D^{14,7}$ = —58,66° (p = 1,8403 in A.), $[\alpha]_D^{18,3}$ = —50,52° (p = 1,0185 in Bzl.). Die Drehungen beider Verbb. ändern sich bedeutend mit dem Lösungsmittel. Im gleichen Lösungsmittel ist die molekulare Drehung für das Naphtalin-β-sulfonat niedriger als für das Benzolsulfonat. Der Einfluſs der Lösungsmittel ist unregelmäſsig. Je gröſser die Drehung in einem bestimmten Lösungsmittel ist, umso stärker ist ihre Verminderung durch Temperatursteigerung. Die Werte für die molekulare Drehung in verd. Lsg. scheinen sich bei 170° zu einem gemeinschaftlichen Wert zu vereinigen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 19. 29/1.; J. Chem. Soc. London **89**. 332—39. Febr. Glasgow. Univ.) POSNER.

E. Belloni, *Über die Gegenwart von l-Borneol im ätherischen Öl der Knospen von Pinus maritima Mill.* In neugesammeltem Material von Pinus maritima Mill. konnte Vf. das darin vermutete, aber bisher nicht nachweisbare *l-Borneol* (vgl. S. 360) nach der Methode X von TIEMANN und KRÜGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 901; C. **96**. I. 1057) auffinden. Die Fraktion, Kp. 205—250°, wurde, in dem doppelten Volumen Ä. gel., allmählich mit feinen Na-Stückchen versetzt und dann, in Ä. suspendiert, mit Phtalsäureanhydrid 5 Tage lang geschüttelt. Die mit W. aufgenommene, filtrierte, mit HCl angesäuerte und ausgeätherte Lsg. hinterläſst das saure *l-Bornylphtalat*, F. 165°, aus dem durch Verseifung mit alkoh. NaOH und darauffolgende Extraktion der mit W. verd. Mutterlauge mit PAe. das *l-Borneol*, F. 205°, erhalten wurde. Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. bei den neuen Proben — I und II waren frische, III und IV zum Teil getrocknete Knospen — ermittelten Konstanten und Bestandteile der entsprechenden äth. Öle:

	I	II	III	IV
Ausbeute an äth. Öl aus Knospen	0,856	0,867	0,841	0,892
D^{15}	0,8797	0,8805	0,889	0,8848
$[\alpha]_D^{15}{}_{15}$	—29,4°	—30,48°	—24,45°	—26,17°
n_D^{20}	1,4795	1,4812	1,482	1,478
Freie Säuren, als Caprylsäure ber.	0,30 %	0,28 %	0,97 %	0,59 %
Ester, als Bornylacetat ber.	1,58 „	1,12 „	1,67 „	1,37 „
Freier Alkohol (l-Borneol)	5,08 „	6,78 „	5,19 „	7,83 „
Gebundener Alkohol	1,25 „	0,89 „	1,31 „	1,07 „
Gesamtalkohol	6,33 „	7,67 „	6,50 „	8,90 „

Die erhaltenen Zahlen weichen von den früheren, besonders hinsichtlich des Gehaltes an Estern u. freiem A. beträchtlich ab, was auf den verschiedenen Grad der Reife und die verschiedene Provenienz der Proben zurückzuführen ist. (Boll. Chim. Farm. **45**. 185—87. März. Mailand. Analyt. Lab. v. C. ERBA.) ROTH-Breslau.

M. Bottler, *Über physikalische und chemische Eigenschaften der Kopale.* II. Chemische Eigenschaften der Kopale. (Vgl. S. 361. 1195.) Nach einem kurzen Rückblick auf die bisherigen Verss. zur Zerlegung der Kopale in ihre Bestandteile berichtet Vf. über seine eigenen Unterss. Verschiedene westafrikanische Kopale wurden durch längeres Lagern an der Luft, auf Hürden ausgebreitet, im allgemeinen nicht löslicher. Einzelne Sorten wie *Weiſs-* u. *Gelb-Benguela-*, *Sierra Leone-*, *Weiſs-* u. *Rot-Angola-*, *Kongo-Kopale*, sowie gerösteter *Kaurie-* u. *Manila-Kopale* wurden dagegen nach etwa 2-tägigem Rösten bei 120° in Ä., absol. A. und Aceton leichter l. Gepulverte Kopale (besonders westafrikanische) können durch Ausbreiten der Pulver auf flachen Schalen und öfteres Besprengen mit älterem, ozonisiertem Terpentinöl (mittels Zerstäubers) leichter l. in Terpentinöl gemacht werden. *Weiſs-Angola-Kopal* u. südamerikanische *Kopale* (*Hymenäa-Kopale*) werden durch alkoh. KOH fast vollständig verseift; *Gelb-* u. *Weiſs-Benguela-*, *Sierra-Leone-*, *Weiſs-* u. *Rot-Angola-*, *Kongo-* u. *Zansibar-Kopale* muſs man zuvor mit 5—10%ig. wss. Alkalien, NH_3, bezw. sogen. alkal. Mischungen, d. h. Lsgg. von NaOH und Na_2CO_3 behandeln, bezw. digerieren. Mit den wss. Alkalien erzielt man aber meist keine so befriedigenden Resultate wie mit den alkoh. Laugen. Kamerunkopal gehört zu den widerstandsfähigsten Kopalsorten, auch gegen Alkalien, und kommt darin dem Zanzibarkopal nahe. Aus den Lsgg. der Alkaliresinate fällt verd. HCl die Harzsäuren aus. Bei den westafrikanischen Kopalsorten stellen die getrockneten und fein zerriebenen Harzsäuren weiſse oder nur ganz schwach gelbliche Pulver dar; wenn die Fällung in alkoh. Lsg. geschehen, sind sie infolge der Ggw. von Harzfarbstoff gelblich bis rötlichgelb. Hymenäa-Kopal besteht fast nur aus freien Harzsäuren; dieselben bilden auch den Hauptbestandteil neben geringen Mengen von Resenen von Gelb-Benguela- und Weiſs-Angolakopal. Die Menge der *Resene* nimmt in aufsteigender Linie zu bei den *Rot-Angola-*, *Gelb-Benguela-*, *Sierra-Leone-*, *Weiſs-Benguela* u. *Kongo-Kopalen*. *Zansibar-Kopal* enthält etwa 6%, *Manila-Kopal* 12% Resen. Die Kopale gehören zu denjenigen Harzen, die gröſstenteils aus freien Harzsäuren oder Resinolsäuren (Oxysäuren) bestehen u. neben diesen noch Resene enthalten. Auſserdem kommen in den Kopalen noch äth. Öle (beim Schmelzen u. bei trockener Dest. auftretend), ferner Bitter- und Farbstoffe vor. Vf. beschreibt dann die bisher isolierten Harzsäuren und Resene, über die weitere Mitteilungen folgen sollen. Die im Handel befindlichen Harzöle gleichen im allgemeinen in ihren physikalischen Eigenschaften den in der Natur vorkommenden äth. Ölen. Sogen. *Kopalöl* erzeugte auf Papier einen bleibenden Fettfleck. Aus diesem dickflüssigen Öl läſst sich durch Dest. mit H_2O-Dampf ein leichtes bewegliches Öl (*äth. Kopalöl*) gewinnen. Zum Schluſs bespricht Vf. noch die technische Verwendung der Kopale und die Darst. von Ersatzmitteln derselben. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 51—53. März. u. 71—74. April. Würzburg.) ROTH-Breslau.

Maurice Delacre, *Über die Konstitution der Benzopinakoline.* Im Anschluſs an frühere Arbeiten (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **20**. 99. [1890]; **21**. 541. [1891]) bespricht Vf. die heute in Betracht kommenden Konstitutionsformeln des Benzopinakolins, stellt alle Rkk. der α- und β-Verb. zusammen und gelangt zu dem Schluſs, daſs die Konstitution der Benzopinakoline noch unbestimmt ist. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 62—70. [3/2.*].) LEIMBACH.

Wolfgang Ostwald, *Über feinere Quellungserscheinungen von Gelatine in Salzlösungen nebst allgemeineren Bemerkungen zur physikalisch-chemischen Analyse der Quellungskurven in Elektrolyten.* Die Unterss. des Vfs. über die Konzentrationswrkgg. von SS. und Alkali (PFLÜGERS Arch. **108**. 563; C. **1905**. II. 407. — Vgl. auch PFLÜGERS Arch. **109**. 277; C. **1905**. II. 1104), sowie von Chloriden und

Nitraten auf die Quellbarkeit der Gelatine zeigen, daſs diese spezifischer Natur sind, d. h. daſs die Kurven, die die Abhängigkeit der Quellungsstärke von der Konzentration darstellen, nicht einem einzigen Faktor, z. B. dem osmotischen Druck, parallel oder proportional gehen und damit stetige Linien darstellen, sondern daſs mehrere Maxima und Minima vorhanden sind. Die allgemeine Gestalt der Quellungskurven in S., Alkali und den Chloriden, Nitraten ist dieselbe und kann gemeinsam analysiert werden. Die Kurven lassen sich in zwei Teile teilen; der eine, bei höheren Konzentrationen gelegene, stellt eine Kurve dritten Grades, eine Hysteresiskurve, dar und kann infolgedessen als ein derartiges Abhängigkeitsverhältnis mit den Elastizitäts- und besonders Strukturverhältnissen der Gelatine als hinderndem Faktor gedeutet werden. Für den ersteren Kurventeil ist, wie Vf. des Näheren ausführt, die Annahme des Auftretens von Adsorptionsverbb. zwischen Ionen und Gelatine wahrscheinlich. — Es herrscht eine vollständige Parallelität oder Spiegelbildlichkeit zwischen den Quellungskurven und den Viskositätskurven verd. Gelatinelsgg. mit entsprechenden Zusätzen, in der Weise, daſs die Maxima der Quellung den Minimis der inneren Reibung (vgl. v. Schröder, Z. f. physik. Ch. **45**. 106; C. **1903**. II. 795) entsprechen. Diese Übereinstimmung geht so weit, daſs die genannten ausgezeichneten Punkte, mit Berücksichtigung der geringeren Genauigkeit der Quellungsmethode, bei denselben Konzentrationen auftreten. Bezüglich der Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. (Pflügers Arch. **111**. 581—606. 30/3. Berkeley. Cal. R. Spreckels Physiol. Lab. of the Univ.) Rona.

Physiologische Chemie.

N. Gaidukov, *Über Untersuchungen mit Hilfe des Ultramikroskops nach Siedentopf.* Vorläufige Mitteilung. Vf. beschreibt Beobachtungen an Vaucheria- und Oscillariafäden, sowie einigen anderen pflanzlichen Gebilden. Im ausgedrückten Zellsaft lassen sich *Chlorophyll-* und *Protoplasma*teilchen ultramikroskopisch leicht unterscheiden; die ersteren sind rot oder grün, letztere meistens weiſs u. blau gefärbt. Von den fast unbeweglichen Öltröpfchen gingen die stark beweglichen Plasmateilchen fort, während die Chlorophyllteilchen nach einem Zusammenstoſs mit ihnen ganz verschwunden zu sein scheinen. In den Öltröpfchen waren immer mehr u. mehr rote u. grüne Chlorophyllteilchen zu beobachten (B. einer kolloidalen Lsg. des Chlorophylls im Öl). Die *Zellwand* scheint beinahe optisch leer zu sein. Der *Zellkern* (Tradescantia) besitzt ultramikroskopisch eine protoplasmaähnliche, aber viel kompaktere Struktur. Es wurden ferner eigenartige Bewegungserscheinungen an Oscillariafäden beobachtet. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 107—12. 28/3. [21/1.].) Mach.

Joseph Hoeing Kastle, *Über die Stabilität der Oxydasen und ihr Verhalten gegen verschiedene Reagensien.* Während die meisten Pflanzenextrakte ihre oxydierenden Fähigkeiten in einigen Stunden bis einigen Tagen verlieren, behält das Extrakt von *Sepiota americana* diese für Wochen und Monate, und zwar scheint die Oxydase dieses Pilzes in Glycerin haltbarer als in W. zu sein. Die Unters. einer Reihe wss. u. Glycerinextrakte von in Columbia einheimischen Pilzen zeigte in den meisten Fällen die Anwesenheit von Oxydasen, die sehr giftige *Amanita verna* war frei davon. Die Glycerinextrakte gewisser Pilze, namentlich von *Lactarius piperatus*, *Lactarius volumen*, *Lactarius indigo* behielten ihre oxydierende Fähigkeit unvermindert 4 Monate, andere, wie *Volvaria bombycina* verloren sie rapid. Die Oxydasen waren weniger haltbar in W. als in Glycerin; sie werden weniger schnell durch Toluol als durch Chlf. oder Thymol zerstört. *Die Oxydasen von Lepiota americana* sind aus ihren wss. Lsgg. durch A. in Form eines kolloidalen,

in W. l. Nd. fällbar. Das in freier Luft $4^1/_2$ Monate lang gehaltene lufttrockene Material in wenig W. gel. bläute Guajaktinktur kräftig. Die Zerstörungstemperatur liegt zwischen 80—90°; kurzdauernde Einw. einer Temperatur von 80° genügt nicht, um die oxydierende Substanz inaktiv zu machen. Die Zerstörung durch Hitze ist, wie es scheint, eine bleibende. Wird der frische Pilz einige Zeit in einer H-Atmosphäre gehalten, so werden reduzierde Substanzen produziert, die das Guajakblau zu entfärben vermögen. Ob diese Prodd. von anaeroben Bakterien herrühren oder von dem Pilz selbst, ist noch zu entscheiden. Die Oxydase ist leichter l. in W. als in anderen Lösungsmitteln, sie wird auch in 40% Formaldehydlsg. nicht zerstört; unl. in Äthyl-, Amyl- oder Alkylalkohol, wird jedoch von diesen Substanzen nicht zerstört; ist in Glycerin und scheinbar, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, in Toluol löslich. Gewisse Körper, wie Chlorhydrat, zerstören die Oxydase vollständig.

Reagenzien auf Oxydasen. *Leukorosolsäure.* Wss. Kartoffelauszüge (5 ccm) färbten die Lsg. der farblosen Nadeln von Leukorosolsäure in wenig NaOH (1 ccm) nach Zusatz von 0,15 ccm $^1/_5$-n. NaOH tief purpurrot. Saure und stärkealkal. Lsgg. der Verb. werden kaum oxydiert. — Ähnlich verhält sich der *Äthylester des Phenolphtalins*, während die Anwesenheit des Br im *Äthylester des Tetrabromphenolphtalins* die Oxydation durch pflanzliche Oxydasen zu hemmen scheint. Benzoylsuperoxyd u. Benzoylacetylsuperoxyd (Acetozon) oxydierten letzteren Körper unter blaugrüner Färbung langsam. — *Aloin.* 0,25—0,5 g pulverisierte Substanz werden in 50 ccm 95% A. gel. Schütteln mit wenig Zinkstaub u. Filtrieren erhöht die Empfindlichkeit des Reagens bedeutend. — Lsg. des pulverisierten Aloins in 10% wss. Chloralhydratlsg. wurden ebenfalls angewendet. Bei Ausführung der Rk. wurden 2—3 ccm einer wss Lsg. oder des Extraktes des zu prüfenden Materials mit 0,1—1 ccm des Reagens zusammengebracht. Die Unterss. zeigen, daſs Aloin und Guajaktinktur gegen pflanzliche Oxydasen sich ganz gleichmäſsig verhalten, ihre Empfindlichkeit ist ziemlich gleich. Die bei der Oxydation des Aloins entstandene rotgefärbte Substanz ist l. in W. und in den die Oxydasen enthaltenden wss. Extrakten; sie ist auch haltbarer als die blaue Verb., die bei der Oxydation des Guajaks entsteht. Während die alkoh. Aloinlsgg., namentlich die mit Zinkstaub behandelten, nach kurzem Aussetzen an der Luft sehr empfindlich werden, verlieren sie nach einigen Tagen ihre Fähigkeit, mit den Oxydasen zu reagieren, ganz und gar (cf. Original). — Die an wss. Auszügen der Blätter von *Phytolacca decandra* angestellte *Peroxydase*-Rk. mit *Aloin* zeigte, daſs die Intensität der Rk. deutlich von der Konzentration des H_2O_2 abhängt u., falls stets sehr geringe Mengen von H_2O_2 angewendet werden, nur wenig Unterschiede in der Intensität der Rkk. zu beobachten sind. Die günstige Wrkg. von geringen Mengen von H_2O_2 bei der Rk. auf pflanzliche Peroxydasen konnte auch an den wss. Auszügen von Meerrettigwurzeln und von Kartoffelschalen gefunden werden, während bei den tierischen Peroxydasen mit gutem Erfolg gröſsere Mengen H_2O_2 genommen werden können. (Public Health and Marine-Hospital Service of the U. S. Hygienic Lab. Bulletin Nr. 26. 7—22. Januar. Washington. Sep. v. Vf.) Rona.

J. H. Kastle, *Die Wirkung von Ozon und anderen oxydierenden Agenzien auf Lipase.* Eine Menge Lipase aus Schweineleber, die 0,058 g Buttersäureäthylester in $4^1/_4$ Stde. zu hydrolysieren vermochte, wurde, wenn 40 Minuten der Wrkg. von 1,009 mg Ozon ausgesetzt, zerstört. Eine andere Lipasemenge, die normalerweise 0,058 g Buttersäureäthylester in 24 Stdn. hydrolysierte, hatte, der Wirkung von 0,312 mg Ozon ausgesetzt, in derselben Zeit nur 0,00116 g hydrolysiert. Von anderen Körpern, die auf ihre Wrkg. auf Lipase untersucht wurden, waren Silbernitrat, Jodwasserstoffsäure, Formaldehyd, die Kresole, Blausäure, Kaliumnitrat, Bernstein-

säure praktisch ungiftig; Quecksilberchlorid, Chromsäure, Kupfersulfat und Überosminsäure mäfsig giftig; Ozon, Chlor, Brom, Fluornatrium, Cyanjodid, Kaliumpermanganat stark giftig. Die Giftigkeit von Cyanjodid wuchs mit Erhöhung der Temperatur. (Public Health and Marine-Hospital Service of the U. S. Hygienic Laboratory. Bulletin Nr. 26. 37—41. Jan. Washington. Sep. v. Vf.) RONA.

Maurice Nicloux, *Studien über Enzymwirkung. — Lipase.* In Hinblick auf die Mitteilung von H. G. ARMSTRONG über den im Titel erwähnten Gegenstand (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie B. 606; C. **1905**. II. 1808) weist Vf. auf seine früheren Arbeiten über Lipase hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1112. 1175. 1288. 1352; **139**. 143; C. **1904**. I. 1655; II. 47. 134. 603.) (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 454. 12/4. [1/2.*].) RONA.

W. H. Bloemendal, *Argemonesamen von Curaçao*, von Kap Verde, von St. Eustatius, var. albiflora, speciosa, grandiflora, hispida, Hunnemannii lieferten bei vollständiger Extraktion ca. 37% fettes Öl; prefst man sie aber im Grofsen aus, so beträgt die Ausbeute nur ca. 25%. Das Samenöl der Var. speciosa, mit CCl_4 extrahiert, hatte folgende Konstanten D^{15}. 0,9435, Jodzahl 113,3, VZ. 200,2. Mit konz. HNO_3 färbt sich das Öl tiefrot. Alkaloid liefs sich in geringen Mengen nachweisen, konnte aber nicht mit Morphin identisch gefunden werden. Als Speisefett läfst sich das Öl nicht verwenden, vielleicht aber als Heilmittel an Stelle von Rizinusöl. Auch bleibt noch seine Verwendbarkeit als Brennöl und als Grundstoff für die Seifenfabrikation. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 342—46. 7/4. [April] Lab. van het Kolonial Museum te Haarlem.) LEIMBACH.

Walter Löb, *Studien über die chemische Wirkung der stillen elektrischen Entladung.* Es ist bisher noch nicht gelungen, die *Assimilation der CO_2* der grünen Pflanzen durch direkte Lichtwrkg. nachzuahmen. Dagegen hat Vf. die Realisierbarkeit der Zuckersynthese aus CO_2 und W. mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung bewiesen (Z. f. Elektroch. **11**. 745; C. **1905**. II. 1609). Er beschreibt nunmehr nach einer eingehenden historischen Einleitung seine Versuchsanordnung. Der durch eine Figur erläuterte Elektrisator enthält als äufsere und innere Belegung H_2SO_4. Der Fortschritt der Rk. während der Entladung wird durch die Volumenänderung verfolgt und das Gasgemisch nachträglich analysiert. Der primäre Gleichstrom besafs 10 Volt und 2—3 Amp., das Induktorium eine maximale Funkenlänge von 15 cm. Bei der Entladung wird elektrische, thermische und strahlende Energie frei, welche kaum zu trennen sind, doch stieg die Temperatur nie über 35—40°. Die ultravioletten Strahlen scheinen für das vorliegende Problem wirkungslos zu sein, da ein aus für diese durchlässigem „Uviol“-Glase gefertigter App. keine besseren Ausbeuten lieferte. Als erstes wichtiges Ergebnis bietet sich die direkte Oxydation von CO_2 zu *Formaldehyd* dar, die nach dem Schema verläuft:

$$2CO_2 = 2CO + O_2;\ CO + H_2O = CO_2 + H_2;\ CO + H_2 = HCOH.$$

Die B. von Ozon und Hydroperoxyd scheint dieser Rk. parallel zu gehen. Kohlenoxyd und W. bilden *Ameisensäure*. Wasserdampf wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Knallgas zers., wohl aber bei 100°. Umgekehrt reagiert auch feuchtes Knallgas, wenn ein Überschufs von H_2 zugegen ist, unter B. von W. *Methan* gibt mit Wasserdampf CO und H_2 und dementsprechend auch Formaldehyd, doch bildet sich aus CO u. CH_4 auch *Acetaldehyd;* der Formaldehyd kann sich zu *Glykolaldehyd* polymerisieren. Zur Zuckersynthese stehen daher 2 Wege offen: 1. Die Polymerisation des Formaldehyds. 2. Die B. aus CO_2 und Äthylalkohol, der seinerseits aus dem Acetaldehyd entstanden ist. Alle die oben erwähnten Rkk. wurden quantitativ studiert und tabellarisch wiedergegeben.

Der 2. Teil der Abhandlung befafst sich mit dem Verhalten des Äthylalkohols bei der Einw. der stillen elektrischen Entladung. Nach früheren Verss. zerfällt A. in H_2 und Aldehyd, der weiter in Methan und CO gespalten wird. Bei Ggw. von CO_2 wurde ein Zucker, und zwar *β-Akrose*, erhalten, möglicherweise jedoch auf dem Umwege über den Glykolaldehyd, der seinerseits stets aus den Spaltungsprodd. CO und H_2 sich bildet. Es konnte jedoch bewiesen werden, dafs trotz der weitgehenden Zersetzungen ein Zuckeraufbau aus A. und CO_2 eintritt. Hierzu mufste nachgewiesen werden, dafs auf je eine Molekel A. eine Molekel CO_2 verbraucht wird. *Essigsäure* zerfällt primär in Methan und Kohlendioxyd, sekundär in H_2 und CO. Auf die quantitativen Befunde kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden; der entstehende Zucker wurde als Osazon isoliert. Die biologische Bedeutung dieser Zuckerbildung durch die Einw. der stillen elektrischen Entladung soll an anderer Stelle erörtert werden. (Z. f. Elektroch. **12**. 282—312. 13/4. [28/2.] Bonn. Chem. Lab. der Landw. Akad.) SACKUR.

Gustav Kunze, *Über Säureausscheidung bei Wurzeln und Pilzhyphen und ihre Bedeutung.* An einer Kultur von 180 Keimlingen der Gartenbalsamine (einer Pflanze mit sehr lebhafter Säuresekretion) suchte Vf. die gebildete Säuremenge durch Titrieren mit $^1/_{10}$-n. KOH festzustellen u. kam dabei zu einer Zahl, die einem Gehalt von 0,5 mg entsprach, wobei der Berechnung die Ameisensäure zu Grunde gelegt wurde. Am wahrscheinlichsten beruht die Säurewrkg. des Sekrets auf dem Vorhandensein organischer SS., die als intermediäre Atmungsprodd. auftreten. Von Rkk. auf unorganische SS. war nur die auf H_2SO_4 einigermafsen deutlich, die auf H_3PO_4 blieb fraglich. Ausscheidung von CO_2 durch die Wurzeln steht fest, sie allein kann jedoch die in den Verss. erhaltenen sauren Farbenrkk. nicht hervorgerufen haben. — Da Korrosionserscheinungen (auf Marmor, Wollastonit, Kalibleiglas, nicht aber auf Feldspaten beobachtet) auch auftraten, wenn die Versuchspflanzen kein merkliches saures Sekret ausschieden, so schliefst Vf., dafs es sich dabei nur um eine Wirkung der CO_2 handelte. Eine Beziehung zwischen Säureabgabe und Bodenaufschliefsungsvermögen kann als vorhanden angenommen werden. — Bei einem Vers. um zahlenmäfsigen Ausdruck für die lösende Wrkg. der Pilze (Penicillium) auf Gestein (Leucitbasalt) zu erhalten, wurde gefunden, dafs vom Gestein mit Pilzkulturen nach dem Ausglühen 7% mehr Substanz in Essigsäure l. war, als vom pilzfreien. In allen Lsgg. wurde qualitativ K, Ca, Mg, Fe, Spuren von Cl u. H_3PO_4 nachgewiesen. (Jahrbücher f. wissensch. Botanik **42**. 357—91; Naturw. Rundsch **21**. 187—89. 12/4.) RONA.

Ugo Brizi, *Untersuchungen über die Art, die Veränderungen zu charakterisieren, die an angebauten Pflanzen durch die gasförmigen Emanationen der Fabriksanlagen hervorgerufen werden.* Vf. untersuchte mkr. die Veränderungen, die durch HF-, SO_2- und HCl-Dämpfe an den Zweigen des Maulbeerbaumes hervorgerufen werden. Im frischen Zustande ist es möglich, die Läsionen (cf. Original) u. Mk. voneinander zu unterscheiden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 232—37. [18/2.*] Milano. Lab. di Patol. veget. della R. Scuola Super. di Agric.) RONA.

Rud. Aderhold, *Zur Frage der Wirkung des Kupfers auf die Pflanze.* Vf. legt seinen Standpunkt dar gegenüber EWERT (s. S. 944), der einige mündlich erhobene Einwendungen des Vfs. besprochen hatte. Nach Vf. ist die von EWERT verwendete Kartoffel keine geeignete Pflanze für die Lsg. der vorliegenden Frage; bei ihr sind die Cu-Mengen, welche fördernd und welche hemmend wirken, sehr minimal und liegen nahe beieinander, auch sind die Zellwände der Kartoffel je nach Sorte, Wetter u. Ernährung sehr verschieden durchlässig. EWERT hat ferner

seine Pflanzen vor Tau u. Regen geschützt und daher die in der Natur gegebenen Verhältnisse verschoben. Vf. bestreitet endlich, daſs man in der Weise, wie es EWERT getan hat, aus der Atmung ohne weiteres auf die Assimilation schlieſsen kann. Eine neue experimentelle Prüfung der Cu-Wrkg. ist vom Vf. in Aussicht genommen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 112—18. 28/3. [22/2.] Dahlem.) MACH.

M. Piettre u. **A. Vila**, *Über den Kern der Blutkörperchen der Vögel.* Defibriniertes Hühner- u. Taubenblut wird centrifugiert, die kernhaltigen Blutkörperchen werden in physiologischer NaCl-Lsg. (auf 120 ccm Blutkörperchen 500 ccm) suspendiert und in kleinen Quantitäten in 10 l destilliertes W. $^1/_{1000}$ wasserfreie Ameisensäure enthaltend gegossen. Die sich langsam abscheidenden Kerne werden durch Centrifugieren isoliert (aus 1 l Hühnerblut 14,5 g Kerne, trocken, gewonnen; aus 1 l Taubenblut 18,7 g) im Vakuum getrocknet, mit Ä. ausgezogen. Fettgehalt 2 bis 3%. Zus.: (Taube) C 48,6%, 48%; H 6,56%, 6,67%; N 15,6%, 15,94%; Gesamt-P 2,5%; Mineralrückstand 3,81%; (Huhn) C 49,8%, 49,31%, H 6,6%, 6,77%, N 15,92%, 15,51%; Gesamt-P 2,9%, 3,24%; Mineralrückstand 3,35%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 908—10. [9/4.*].) RONA.

C. Neuberg u. **H. Strauss**, *Zur Frage der Zusammensetzung des Reststickstoffs im Blute und in serösen Flüssigkeiten.* Vff. haben Unterss. über das V. von Rest-N in Gestalt von Aminosäuren in den Körpersäften mit besonderer Berücksichtigung der Frage renaler Einflüsse ausgeführt, u. zwar bei 16 Fällen, teils am Blutserum (viermal), teils an Transsudaten (neunmal), teils an Exsudaten (dreimal) nach völliger Enteiweiſsung u. nachheriger Einengung. In 5 Fällen wurde auch auf ein V. von Glykokoll geprüft. Die Unterss. geschahen nach der von NEUBERG u. MANASSE angegebenen Methode mittels α-Naphtylisocyanat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2359; C. **1905**. II. 459). Die Ergebnisse umfassen Fälle, bei denen entweder keine oder höchstens 0,5‰ Aminoverbb. gefunden wurden (Gruppe I.), dann Fälle mit ca. 5—1‰ Aminoverbb. (Gruppe II.) u. über 1‰ Aminoverbb. (Gruppe III.). Zu I. gehörte das Blutserum eines Falles von Eklampsie, die Ödemfl. eines Falles von parenchymatöser Nephritis (je einmal), Pleuraexsudat oder Blutserum von chronisch-interstitieller Nephritis mit cardialen Kompensationsstörungen (je zweimal), Ödemfl. von Herzfehlern (viermal). Auf Gruppe II. entfiel ein Fall von Pleuraexsudat mit 0,56‰, von Ödemfl. infolge Herzfehler mit 0,65‰ und bei Übergangsformen zwischen chronisch-parenchymatöser und chronisch-interstitieller Nephritis mit 0,81‰, von Ascitesfl. bei BANTIscher Krankheit mit 0,62‰ Aminsäure-N. Auf Gruppe III. kam je 1 Fall von Ascites bei Lebercirrhose mit 2,4‰ und von Coma bei chronisch-interstitieller (durch chronische Bleivergiftung bedingter) Nephritis mit 5‰ Aminsäure-N. — *Glykokoll* fand sich bei den 5 darauf gerichteten Unterss. in gröſserer Menge (1,2‰) nur in dem zuletzt erwähnten Falle, geringe Mengen auch in der Ascitesfl. von BANTIscher Krankheit, sowie im Blutserum des Falles von chronisch-interstitieller Nephritis mit cardialer Kompensationsstörung.

Vff. besprechen die wahrscheinlichen Ursachen dieser Befunde. (Berl. klin. Wchschr. **43**. 258—60. 26/2. Berlin. Chem. Abteil. Pathol. Inst. u. d. chem. III. med. Klin. d. Charité.) PROSKAUER.

F. C. Busch u. **C. Van Bergen**, *Transplantation der Nebenniere mit Beibehaltung ihrer Funktion.* Zahlreiche Experimente führen zum Resultate, daſs es gelingt, die Nebennieren mit völliger Erhaltung ihrer Funktion zu transplantieren. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 444—55. 2/4. Physiol. Lab. Univ. of Buffalo.) ABDERH.

J. Tribot, *Über die Verbrennungswärmen und die Zusammensetzung der Skelett-*

knochen bei den Meerschweinchen in Beziehung zu ihrem Alter. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140.** 1565; C. **1905.** II. 147.) Der Gehalt an Mineralstoffen erreicht in den untersuchten Knochen ungefähr am 150. Lebenstag sein Maximum, sinkt bis zum 555. Tag und bleibt von da an ziemlich konstant. Der Gehalt an P_2O_5 geht von einem Minimum ca. am 37. Tag zu einem Maximum ca. am 555. Tag, ist dann fast konstant; Wassergehalt von einem Minimum ca. am 65. Tag zu einem Maximum ca. am 980. Tage, das bestehen bleibt. Die Verbrennungswärme erreicht in den ersten Wachstumstagen ein Maximum und gegen den 150. Tag ihr Minimum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 906—7. [9/4.*].) RONA.

Irving Fisher, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Brennwertes der Nahrung.* Vf. schlägt vor, statt die Nahrung nach Gewicht zu bestimmen und aus diesem ihren Gehalt nach vorliegenden Tabellen an Eiweiſs, Fett und Kohlehydraten zu berechnen, direkt den Kalorienwert in Prozenten festzustellen. Bezüglich der Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. (Amer. Journ. of Physiology **15.** 417—32. 2/4. Yale-Univ.) ABDERHALDEN.

A. Desgrez und **J. Ayrignac**, *Einfluſs der Nahrung auf den Wert der urologischen Koeffizienten und über das Durchschnittsgewicht des verarbeiteten Moleküls.* Vff. bestimmten an 25 gesunden Individuen bei verschiedener Nahrung (Milchnahrung, gemischte Kost, ganz vegetarische Kost) die folgenden Verhältniszahlen: Harnstoff-N : Gesamt-N; Harnstoff-N : Harnsäure; Phosphorsäure : Gesamt-N; Gesamt-S : Gesamt-N; oxydierter S : Gesamt-S; organisch gebundener S : Gesamt-S; zum Schluſs das „mittlere verarbeitete Molekül" (molecule élaborée moyenne nach BOUCHARD). Die Ergebnisse sind in einer Tabelle niedergelegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 851—53. [2/4.*].) RONA.

A. Gizelt, *Über den Einfluſs des Alkohols auf die sekretorische Tätigkeit und die Verdauungsfermente der Bauchspeicheldrüse.* (PFLÜGERS Arch. **111.** 620—37. 30/3. Lemberg. Pharmakolog. Inst. der Univ. — C. **1906.** I. 484 u. 862.) RONA.

Doyon, Claude Gautier und **Albert Morel**, *Demonstration der fibrinogenen Funktion der Leber.* Frösche überleben die vollständige Exstirpation der Leber einige Tage; bei solchen leberlosen Fröschen verliert das *Blut* am Ende des 5. bis 6. Tages die Fähigkeit, zu koagulieren. Wird ein Frosch entblutet und das Blut durch defibriniertes Froschblut ersetzt, so wird das Fibrin in einigen Stunden regeneriert; diese Regeneration des Fibrins findet bei leberlosen Fröschen nicht statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 854—55. [2/4.*].) RONA.

J. H. Kastle, *Das Verhalten von Phenolphtaleïn im tierischen Organismus.* Bei der Einführung von *Phenolphtaleïn* und anderer Phtaleïne (*Fluoresceïn, o-Kresolsulfophtaleïn, Sulfofluoresceïn*) in die Peritonealhöhle von Meerschweinchen werden diese im *Harn* als komplexe Verbb. (vielleicht mit einem n. Bestandteil der Zellen) ausgeschieden, die mit Alkali keine Färbung geben, bei der Zers. mit verd. HCl als Zersetzungsprod. das Phtaleïn selbst liefern. Vom o-Kresolsulfophtaleïn werden gröſsere Mengen, vom Phenolphtaleïn höchstens nur Spuren unverändert im Harn ausgeschieden. Fluoresceïn wird schneller resorbiert und ist viel giftiger als das (kaum giftige) Phenolphtaleïn. — Die komplexe Verb. ist l. in absol. A., wird von SS. entsprechend ihrer Stärke (jedoch nicht in der Kälte) hydrolysiert, ebenso durch Mikroorganismen, Fermente (Speichel), nicht jedoch durch Leberextrakt. (Public Health and Marine-Hospital Service of the U. S. Hygienic Lab. Bulletin Nr. **26.** 23—29. Jan. Washington. Sep. v. Vf.) RONA.

Henri Coupin, *Über die Wirkung einiger Alkaloide in Hinsicht auf die Pollenschläuche.* Die meisten Alkaloide wirken stark giftig auf die Pollenschläuche; die Giftigkeit ist aber für Pollen verschiedener Art verschieden. — Dieselben Alkaloide, die bei einer bestimmten Konzentration giftig sind, können bei einer stärkeren Verdünnung für die Pollenschläuche als Nahrung dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 841—43. [2/4.*].) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Kurt Wolf, *Bakteriologie.* Übersicht über die Arbeiten im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 367—69. 21/4.) BLOCH.

Ch. Bouchard u. Balthazard, *Wirkung der Radiumemanation auf chromogene Bakterien.* DORN, BAUMANN und VALENTINER haben die bakterizide Einw. der Radiumemanation auf pathogene Bakterien (Typhus-, Cholera-, Diphtheriebacillen) dargetan. Vf. untersuchte den Einfluſs auf das Vermögen, Farbstoff zu erzeugen, und auf die Pathogenität einiger Bakterien, wie z. B. des Bac. prodigiosus, Bac. fluorescens, Bac. pyocyaneus. Die Verss. ergaben, daſs der Prodigiosus je nach der Intensität der Emanation mehr oder weniger stark an der Farbstoffbildung gehindert wird; er wird auch bei starker Emanation getötet. Der B. fluoreszens erleidet ebenfalls Hemmung in der Farbstofferzeugung; Wachstumshemmung tritt unter gewissen Bedingungen auch auf. — Der Pyocyaneus erleidet einige Wachstumsveränderungen, büſst seine Fähigkeit, Farbstoff zu bilden, mehr oder minder ein u. wird in seiner Virulenz sehr deutlich beeinfluſst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 819—23. [2/4.*].) PROSKAUER.

Manteufel, *Untersuchungen über die „Autotoxine" (Conradi) und ihre Bedeutung als Ursache der Wachstumshemmung in Bakterienkulturen.* (Vgl. CONRADI, KURPJUWEIT, Münch. med. Wchschr. **52**. 1761; C. **1905**. II. 1039.) Vf. legt dar, daſs ein zwingender Beweis für die Existenz wachstumshemmender Stoffwechselprodd. und vor allem ein Beweis, daſs diese Stoffe als die wesentliche Ursache des Wachstumsstillstandes in Bakterienkulturen anzusehen seien, noch nicht erbracht ist. Es gewinnt vielmehr der Gedanke Berechtigung, daſs ihre Existenz durch die infolge des Wachstums hervorgerufene Verarmung des Nährbodens an notwendigen assimilierbaren Stoffen vorgetäuscht wird. (Berl. klin. Wchschr. **43**. 313—18. 12/3. [12/1.] Halle a/S. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Arthur Harden u. George Stanley Walpole, *Chemische Wirkung des Bacillus lactis aerogenes (Escherich) auf Glucose und Mannit: Produktion von 2,3-Butylenglykol u. Acetylmethylcarbinol.* Bei dem anaeroben Wachstum von *B. lactis aerogenes* auf einem 1°/₀ WITTE-Pepton u. 2°/₀ reine Glucose enthaltenden Medium in Ggw. von Kreide konnten, wie bei der Vergärung von Glucose durch B. coli communis (vgl. Proceedings Chem. Soc. **17**. 57; C. **1901**. I. 1061), Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, A., H und CO_2 erhalten werden, jedoch nur in einer etwa $^2/_3$ des Zuckerkohlenstoffs entsprechenden Menge Das Verhältnis des H_2-Volumens zu dem CO_2-Volumen betrug ca. 0,5, während bei dem B. coli comm. diese Gase in annähernd gleichem Volumen produziert wurden. Die gebildete CO_2 beträgt 35,2—38°/₀ des Zuckers. Wurde die neutrale, die Gärungsprodd. enthaltende Fl. bei 55° und unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampft, mit A. extrahiert, so konnte aus der Lsg. durch fraktionierte Dest. eine bei 760 mm Druck bei 181—183° (korr.) sd., farblose Fl. (ca. 8 g aus 1 l 50 g Glucose enthaltendem Ausgangsmaterial) erhalten werden. Dieses neue Prod. (anscheinend ein Gemisch),

dessen Ausbeute aus 50 g Glucose mit Berücksichtigung der Verluste auf ca. 13,6 g veranschlagt werden kann, enthält 52,8 % C und erstarrt in der Kälte zu einer durchscheinenden M., schm. unscharf bei ca. 28°. Ist optisch-aktiv $[\alpha]_D$ = 0,46—0,71. Zus. der über Kalk getrockneten Substanz ist ungefähr die des *Butylenglykols*; sie reduziert FEHLINGsche Lsg. weder in der Kälte, noch in der Wärme. Daſs die Substanz groſse Mengen 2,3-Butylenglykol, $CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$, enthält, zeigt, daſs beim Erhitzen der Fl. mit einer äth. Lsg. von Phenylisocyanat ein Gemisch von Urethanen entsteht. Die in A. wl. Fraktion (ca. 90 %) hat die Zus. des *Diphenylurethans des Butylenglykols* ($C_4H_{10}O_2 \cdot 2C_6H_5NCO$), wl. in k. A., Ä., Bzl., kristallisiert in Rosetten von Nadeln, F. 197—198° (unkorr.), mit Barytwasser oder NaOH gekocht, liefert es das ursprüngliche Glykol. Das *Monourethan*, $C_4H_{10}O_2 \cdot C_6H_5NCO$, ist leichter l. in k. A., kristallisiert in Nadeln, F. 100°. Ferner entsteht bei der Oxydation des rohen Glykols mit Br das *Diacetyl* $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ (Phenylosazon, F. 242—242,8°, unkorr.).

Das Destillat der Fl., in welcher die Organismen wachsen, reduzierte FEHLINGsche Lsg. in der Kälte, gab mit Phenylhydrazin das Osazon des Diacetyls (F. 243°). Die Eigenschaften weisen auf die Ggw. von *Acetylmethylcarbinol*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH)CH_3$, im Destillat hin. Diese Verb. wurde nur in sehr geringer Menge gefunden. — Bei Einw. von B. lactis aerogenes auf *Mannit* konnte ebenfalls ein Unterschied in der Wrkg. gegen die von B. coli comm. beobachtet werden, das Defizit an Kohlenstoff betrug jedoch nur die Hälfte des bei der Glucose. Auch in diesem Falle wurden sowohl Acetylmethylcarbinol als ein Glykol, wenn auch in geringerer Menge als bei der Glucose, produziert. Sowohl B. coli comm. als auch B. lactis aerogenes bilden aus dem Mannit etwa zweimal soviel A. als aus der Glucose, was wohl von der Ggw. der Gruppe $CH_2(OH)CH(OH)$, die im Mannit zweimal vorkommt, abhängt. Die Menge der vom B. lact. aerogenes produzierten Menge A. war etwas höher, als die vom B. coli entwickelte. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 399 bis 405. 12/4. [1/2.*] LISTER Inst. Chemic. Lab.) RONA.

Arthur Harden, *Über die Voges- und Proskauersche Reaktion für gewisse Bakterien*. Die von O. VOGES und B. PROSKAUER angegebene Rk. bei Wachstum von Schweinepestbacillus auf zuckerhaltigem Nährboden: das Auftreten eines fluoreszierenden Farbstoffs in alkal. Lsg. nach ca. 24 Stdn. (Z. f. Hyg. **28**. 20; C. **98**. II. 551), die auch bei anderen wenigen Bakterien gefunden wurde, ist, wie die Unterss. des Vfs. zunächst an B. lactis aerogenes zeigen, auf die Anwesenheit von *Acetylmethylcarbinol* (vgl. voranst. Ref.) zurückzuführen. Dieses wird in Ggw. von Alkali und Luft zu Diacetyl oxydiert, das mit einem Bestandteil des Peptonwassers unter B. einer rot fluoreszierenden Substanz reagiert. — *B. cloacae* (JORDAN), *B. mesentericus fuscus*, die auf glucosehaltigem Nährboden ebenfalls Äthylmethylcarbinol bilden, geben ebenfalls die Rk. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 424—25. 12/4. [1/2.*] LISTER Inst. Chemic. Lab.) RONA.

v. Drigalski, *Über ein Verfahren zur Züchtung von Typhusbacillen aus Wasser und ihren Nachweis in Brunnenwasser*. Es werden nicht zu breite, cylindrische, 5—10 l haltende Kannen aus verzinntem Blech mit übergreifendem Deckel im Wasserdampf sterilisiert und unter aseptischen Kautelen mit dem verdächtigen W. gefüllt, von dem zur orientierenden Keimzählung Gelatineplatten angelegt werden. In den Kannen bleibt das W. nach Entfernung des Deckels in zerstreutem (nicht etwa direktem) Sonnenlicht 1—2 Tage bei 18—20° stehen; man entnimmt dann mit steriler Pipette von der Oberfläche des W. ein bis mehrere ccm und sät diese auf je einer groſsen Agarplatte nach v. DRIGALSKI u. CONRADI (Z. f. Hyg. **39**. 283; C. **190 2**. II. 1282) aus. Ist das W. sehr schmutzig, so kommt nur 0,5—1

höchstens 2 ccm auf je eine Platte, von einem äufserlich klar erscheinenden W. kann man 5 und selbst mehr ccm auf eine Platte bringen, da eine grofse Zahl saprophytischer Wasserkeime auf dem Nährboden überhaupt nicht anwächst. Die Verteilung des W. auf der Agaroberfläche geschieht mittels des vom Vf. (l. c.) beschriebenen Spatels. Mit einer gröfseren Zahl von Platten gelingt es so, 100 ccm und mehr W. zur bakteriologischen Durchsicht zu bringen. Bei einem nicht sehr verunreinigten W. kommt man mit der Durchmusterung der 18—20 Stdn. bei 37° gehaltenen Platten oft sehr rasch und leicht zu Stande. Sind aber viele Fäulniskeime, viele zunächst „typhusähnliche" Kolonien angegangen, so läfst man die Platten noch ein bis mehrere Tage stehen und durchmustert sie dann weiter. Die „typhusverdächtig" aussehenden Kolonien werden mit hochwertigem Typhusserum agglutiniert.

Vf. schildert einige Fälle, in denen ihm der Nachweis von Typhusbacillen im W. von Brunnen gelungen war, das zur Entstehung von Typhusinfektionen geführt hatte. (Arbb. Kais. Ges.-A. **24**. 68—76. Saarbrücken. Bakter. Unters.-Anst.) PROSK.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Th. Paul, **W. Ohlmüller**, **R. Heise** und **Fr. Auerbach**, *Untersuchungen über die Beschaffenheit des zur Versorgung der Haupt- und Residenzstadt Dessau benutzten Wassers, insbesondere über dessen Bleilösungsfähigkeit.* Die Abhandlung schildert den Betrieb u. die Beschaffenheit des zur Versorgung von Dessau benutzten Wassers u. kommt dann zur Ermittlung der Ursachen der bleilösenden Eigenschaft des W. und zur Beseitigung dieses Mifsstandes. Um das Dessauer W. auf seine Einw. auf Blei hin zu prüfen, wurde dasselbe aus einem 60 l fassenden Ballon durch einen Heber in einen mit Bleispänen gefüllten Cylinder von unten herein und am oberen Ende durch ein Kapillarrohr in eine Mafsflasche hereinfliefsen gelassen. Die Temperatur des Einwirkungscylinders wurde in einem mittels Kühlschlange versehenen Wassergefäfses konstant erhalten. Die Bleispäne waren dünne Bänder. Es zeigte sich bei Kontrollen, dafs infolge der stets gleichen Versuchsbedingungen (Bleioberfläche, Durchflufsgeschwindigkeit, Temperatur etc.) die Werte der bei den verschiedenen Versuchsreihen gel. Pb-Mengen unter sich streng vergleichbar waren; dagegen dürfen sie nicht mit den von anderen Beobachtern bei anderweitigen Versuchsbedingungen gefundenen Resultaten zusammengestellt werden. Die Best. des Pb geschah mittels der von B. KÜHN (vgl. nachstehendes Ref.) ausgearbeiteten Methode. Zur Best. der freien CO_2 und Hydrocarbonate diente das Verf. von C. A. SEYLER (Chem. News **70**. 82; C. **1894**. II. 958).

Das Bleilösungsvermögen der Dessauer Rohwässer (welche weiche Wässer vorstellten) wird durch die Aufnahme von O bei der Berührung mit atmosphärischer Luft erhöht; bei gleichzeitiger Ggw. von O u. freier CO_2, also in dem enteisenten „Reinwasser" nimmt das Bleilösungsvermögen mit sinkendem Gehalt an freier CO_2 ab. Durch Zusatz von Natronlauge wird eine beträchtliche Herabsetzung der bleilösenden Kraft des Dessauer Reinwassers bewirkt. Jedoch übt die freie CO_2 selbst in denjenigen Mengen, welche bei der praktischen Ausführung dieses Verf. (Zusatz von NaOH) in dem W. verbleiben, noch einen merklichen Einflufs auf die Menge des in Lsg. gehenden Pb aus.

Weiter wurde festgestellt, dafs durch die chem. Bindung der freien CO_2 mittels Natronlauge oder Soda die Bleilösungsfähigkeit des enteisenten W. weiter herabgesetzt werden kann, als durch die ausschliefsliche Entfernung derselben mittels Durchlüftung. Die Verwendung von Soda hatte keinen sicher erkennbaren Unterschied gegenüber der NaOH ergeben. Nach Bindung der freien CO_2 wurde von

dem enteisenten W. unter den gegebenen Bedingungen etwa 0,3 mg Pb im 1 gel. Die freie CO_2 in denjenigen Mengen, wie sie bei der praktischen Ausführung des Verf. unter den in Dessau gegebenen Betriebsverhältnissen zurückbleiben, übte bereits einen bemerkenswerten Einfluſs auf die Bleilösungsfähigkeit des „korrigierten" Leitungswassers aus. Durch die sachgemäſse Anwendung von NaOH zur Verminderung der Pb-lösenden Eigenschaft des W. sind nachteilige Einflüsse auf die Gesundheit der Bewohner nicht zu befürchten, sofern die Lauge vor ihrer Anwendung auf etwaige Verunreinigungen gesundheitsschädlicher Art geprüft wird. Die Vorschrift des Dessauer Magistrats, Wasser, das längere Zeit in den bleiernen Hausanschluſsleitungen gestanden hat, zu Genuſszwecken nicht zu benutzen, sollte auch fernerhin aufrecht erhalten werden.

Im Anhange zu dieser Arbeit werden Verss. zur Theorie der Pb-Lsg. in W. mitgeteilt, u. zwar zunächst über das *Verhalten von Pb gegen reines, O-haltiges W.* Es zeigte sich, daſs die Menge des gel. Pb zuerst mit der O-Konzentration zunimmt, um dann plötzlich wieder herabzugehen. Da diese Löslichkeit von der Durchfluſsgeschwindigkeit des W. unabhängig ist, so scheint es sich um eine „Sättigungskonzentration" zu handeln, und die zuerst erhaltenen höheren Bleilöslichkeiten sind „Übersättigungserscheinungen" zuzuschreiben. Unter dem Einfluſs gel. freier CO_2 war, gegenüber dem CO_2-freien W., die gel. Pb-Menge auf etwa den 10. Teil herabgedrückt worden. Es ist daher anzunehmen, daſs es sich um Sättigung an einem andern bedeutend schwerer l. „Bodenkörper" (d. h. einem festen Körper, der sich in seiner gesättigten Lsg. befindet) handelt, u. zwar um eine CO_2-haltige Pb-Verb., wobei es dahingestellt bleibt, ob das n. $PbCO_3$ oder ein basisches Salz vorliegt. — Die Betrachtungen über den Einfluſs von gel. CO_2 u. $NaHCO_3$ auf die Pb lösende Eigenschaft des W. kommen zu dem Schlusse, daſs in den Dessauer Wässern auſser der CO_2 und ihren Salzen auch noch andere gel. Stoffe eine Rolle spielen; hierzu gehören die Sulfate. Der gröſsere Teil des von den Dessauer Wässern gel. Pb hängt danach gar nicht direkt mit der Wrkg. der CO_2 und ihrer Salze zusammen, sondern ist auf die gleichzeitige Ggw. anderer Stoffe zurückzuführen. Der durch die Bindung der CO_2 mittels NaOH erfolgte günstige Einfluſs erklärt sich dadurch, daſs die Mengen der undissociierten Pb-Salze ($PbSO_4$, $PbCl_2$ etc.) gesetzmäſsig mit mit der Konzentration der Pb-Ionen verknüpft sind; wird diese herabgedrückt, so muſs auch die Menge der undissociierten Pb-Salze verringert werden und damit auch die Gesamtbleilöslichkeit sinken. (Arbb. Kais. Ges.-A. **23**. 333—88.) Prosk.

B. Kühn, *Über den Nachweis und die Bestimmung kleinster Mengen Blei im Wasser.* Nach einem Überblick über die verschiedenen Verff. zum Nachweise und zur Best. des Pb im W. berichtet Vf. über eigene Verss. Von den beiden zur Best. kleinster Pb-Mengen im Trinkw. geprüften Methoden hat sich die maſsanalytische besser bewährt, als die gewichtsanalytische. Bei dem gewichtsanalytischen Verf. fallen die Fehler, welche durch nicht vollständige Fällung des $PbSO_4$, durch Veraschen des Filters u. durch Wägung bedingt werden, in Anbetracht der geringen Mengen des zu ermittelnden Pb zu erheblich ins Gewicht. Das volumetrische Verf. ist von diesen Fehlern frei. Wegen der Verluste, die beim Glühen von Pb-Verbb. in Ggw. organ. Stoffe eintreten, ist bei dem volumetrischen Verf. die Veraschung des Papierfilters, welches zur Aufnahme des aus dem W. gefällten PbS dient, zu verwerfen; auch die Extraktion des Filters mittels HNO_3 hat neue Fehlerquellen gezeitigt. Am besten zur Filtration hat sich ein Filter aus Asbest bewährt, welches eine vorzügliche Adsorptionskraft für das in W. kolloidal gel. PbS zeigt.

Vf. verfährt so, daſs zu 4—5 l des zu untersuchenden W. eine unmittelbar vor dem Gebrauch gemischte Lsg. von 25 ccm Eg. und 500 ccm einer Na_2S-Lsg. (8 : 500) gesetzt werden. Um das kolloidal ausfallende PbS zu filtrieren, wird die

Zusammenballung des Niederschlags durch Zusatz von 100 g $NaNO_3$ befördert und die Fl. mit 2 g gereinigten kurzfaserigen Asbest geschüttelt, worauf sich der kolloidale Nd. vollständig auf der Oberfläche des Asbests festsetzt. Der Asbest mit dem PbS wird hierauf durch ein gleichfalls aus Asbestfasern hergestelltes Filter unter Anwendung der Saugpumpe abfiltriert, das auf dem Filter befindliche PbS durch H_2O_2, dem eine geringe Menge HNO_3 zugefügt ist, zu $PbSO_4$ oxydiert und letzteres in Natriumacetatlsg. aufgelöst. Die weitere Ausführung der Best. deckt sich im Prinzip mit dem von W. DIEHL und G. TOPF (DINGL. Pol. J. **246**. 196; Z. f. anal. Ch. **26**. 137. 277) angegebenen Verf. Das in natriumacetathaltiger Lsg. befindliche $PbSO_4$ wird durch Bromwasser in PbO_2 übergeführt und dieses zur Abscheidung einer äquivalenten Menge Jod mit einer Lsg. von KJ und Natriumacetat, die mit Essigsäure angesäuert ist, übergossen. Die Jodlsg. wird mit überschüssiger $Na_2S_2O_3$-Lsg. von bekanntem Gehalt versetzt u. der Überschufs mit $^1/_{100}$-n. Jodlsg. zurücktitriert.

Nach diesem „Asbest-, Schüttel- u. Filtrierverf." u. mittels der mafsanalytischen, jodometrischen Methode läfst sich das Pb im Trinkwasser., ohne letzteres einzudampfen, bis auf weniger als 0,1 mg auf 1 l W. genau ermitteln.

Das Verf. von G. FRERICHS (Apoth.-Ztg. **17**. 884), mittels Watte das Pb aus W. zurückzuhalten, ist zur quantitativen Best. des Pb im Trinkwasser unzuverlässig. Die Adsorptionskraft der Watte ist von der Art und Zus. des Pb-haltigen W. wesentlich abhängig; die sog. reinen Verbandwatten verschiedener Herkunft zeigten ein voneinander abweichendes, mehr oder minder unvollkommenes Adsorptionsvermögen für das gel. Pb. (Arbb. Kais. Ges.-A. **23**. 389—420.) PROSKAUER.

Richard Trommsdorff, *Die Milchleukocytenprobe.* In der Milch sind schon häufig Streptokokken aufgefunden, und ist darauf die Ursache der Säuglingsenteritis zurückgeführt worden. Gelegentlich gemeinschaftlich mit RULLMANN ausgeführter milchhygienischer Unterss. hat Vf. dem Streptokokkengehalt der Milch besondere Aufmerksamkeit zugewandt, wobei die Angabe BERGEYS (Commonwealth of Pennsylvania, Dep. of agric. Bull. **1904**. Nr. 125) nachgeprüft wurde, nach welcher ein Parallelismus zwischen der Höhe des Gehaltes der Milch an Leukocyten und Streptokokken bestehen soll. BERGEY verfuhr so, dafs er 10 ccm Milch centrifugierte, von dem Bodensatz Ausstrichpräparate machte und diese dann, nachdem er mit Chlf. das Fett entzogen und dieselben gefärbt hatte, mittels einer $^1/_{12}$-Ölimmersion untersuchte. Fanden sich nun in einem Gesichtsfelde mehr als 10 Leukocyten, so ergab regelmäfsig das Plattenkulturverf. einen hohen Streptokokkengehalt der betreffenden Milch.

Vf. ist in Gemeinschaft mit **W. Rullmann** so verfahren, dafs er eine genau gemessene kleine Menge Milch (0,1—5 ccm) mittels einer Centrifuge (mit ca. 1200 Umdrehungen in der Minute) einige Minuten ausschleudert, und zwar in einem Gläschen, das unten in eine geeichte Kapillare ausläuft. Die Eichung gestattet, Mengen von 0,001—0,02 ccm in Abständen von je 0,001 bequem abzulesen. Unterss. von den aus einzelnen Vierteln des Kuheuters direkt entnommenen Milchproben, sowie von Gesamtmischmilch einer Kuh ergaben eine Bestätigung der BERGEYschen Angaben. Bei einem Leukocytengehalt von nicht mehr als etwa höchstens 10 : 10000, d. i. 1 ccm auf 1 l war in der Regel der Streptokokkengehalt ein niedriger; meist schwankte der Leukocytengehalt nur zwischen Spuren bis ca. 4 : 10000.

Nach den Beobachtungen des Vfs. sollte man Kühe, deren Mischmilch mehr als 1 Vol.-‰ Leukocyten enthält, als „mastitiskrank-verdächtig" betrachten; steigt der Gehalt an Leukocyten der Mischmilch aber auf 2 Vol.-‰, dann liegt wohl sicher eine Erkrankung des Euters vor.

Für die grofse Praxis eignen sich besser Centrifugiergläschen, die 10 ccm Milch

zu behandeln gestatten, und die in dem ausgezogenen Ende 2 Marken, entsprechend einem Leukocytengehalt von 1, bezw. 2 Vol.-°/₀₀, tragen.

Vf. bezeichnet es als erstrebenswert, die Milch mastitiskranker Kühe als Genufs-, mindestens als Kindermilch auszuschalten. Da wahrscheinlich die Erkrankung des Euters auf eine Infektion durch die Hände der Melker zurückzuführen ist, so wird das beste Gegenmittel die gröfste Reinlichkeit beim Melkgeschäft sein.

Bemerkenswert ist noch, dafs der Milch mastitiskranker Kühe eine sehr hohe bakterizide Kraft zukommt, die wahrscheinlich mit dem hohen Leukocytengehalt derselben im Zusammenhang steht. Auch bedingt dieser scheinbar einen veränderten Ausfall der sogenannten Alkoholprobe. (Münch. med. Wchschr. **53.** 541—43. 20/3. München. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

W. Rullmann, *Die Trommsdorffsche Milcheiterprobe.* Vf. berichtet über seine gemeinschaftlich mit **R. Trommsdorff** ausgeführten Verss. (vgl. vorsteh. Referat). (Milch-Ztg. **35.** 157—58. 7/4. München.) PROSKAUER.

Percy Waentig, *Über den Gehalt des Kaffeegetränkes an Kaffeïn und die Verfahren zu seiner Ermittlung.* Die Unters. wurde im Anschlufs an die vom Kaiserl. Gesundheitsamte herausgegebene Denkschrift: „Der Kaffee, gemeinfafsliche Darstellung der Gewinnung, Verwertung und Beurteilung des Kaffees und seiner Ersatzstoffe" (Berlin 1903) ausgeführt, um die bisher wenig geklärte Frage nach dem durchschnittlichen Gehalt einer Tasse Kaffee an Kaffeïn zu beantworten. Nach Schilderung der Ergebnisse von Nachprüfungen über die Verff. zur Best. des Kaffeïns im Kaffee von HILGER und JUCKENACK, KELLER, J. KATZ werden die vom Vf. an der letztgenannten Methode vorgenommenen Abänderungen ausführlich geschildert. Das Verf. von KATZ (Arch. der Pharm. **242.** 42; C. **1904.** I. 829) hat sich dabei besonders dann als brauchbar erwiesen, wenn man mit reinem CCl_4 an Stelle von Chlf. die Extraktion der wss. Kaffeïnlsgg. im Perforator vornahm. Eine Vereinfachung der Methode zwecks Zeitersparnis ist, ohne die Genauigkeit der Ergebnisse zu gefährden, bisher nicht möglich gewesen. Mit diesem Verf. konnte die Aufgabe vorliegender Unterss. gelöst und hierdurch das bereits von J. KATZ gewonnene Ergebnis bestätigt und erweitert werden.

Aus den Verss. hat sich ergeben, dafs eine Tasse Kaffee von 150 g, hergestellt aus einem Aufgufs von 300 g W. auf 15 g möglichst fein gemahlenen Kaffees von mittlerem Kaffeïngehalt, je nach der Bereitungsweise 0,06—0,1 g Kaffeïn enthält. Berücksichtigt man, dafs einerseits der Kaffeïngehalt der Kaffeebohne nach neuesten Erfahrungen (BALLAND, J. Pharm. Chim. [6] **20.** 543; C. **1905.** I. 470) innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankt und in geröstetem Kaffee bis über 4°/₀ steigen kann, dafs andererseits die zu einer bestimmten Menge Aufgufs erforderliche Kaffeemenge aus geschmacklichen und ökonomischen Rücksichten sehr verschieden gewählt wird, so würde man das Ergebnis der Unters. dahin zusammenzufassen haben, dafs die in einer Tasse Kaffee mittlerer Gröfse enthaltene Kaffeïnmenge schwerlich 0,5 g, also die nach dem Deutschen Arzneibuche zulässige Einzelgabe, überschreiten, gewöhnlich aber innerhalb der oben angegebenen, experimentell ermittelten Grenzen liegen wird. (Arbb. Kais. Ges.-A. **23.** 315—32.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Über den Einflufs der Viskosität bei Silikatschmelzen.* Vf. betont, dafs die Angaben der einzelnen Forscher hinsichtlich der FF. zwar stark abweichen, dafs aber die Reihenfolge als das wichtigere Moment übereinstimmt. Hinsichtlich

der Ausscheidungsfolge ist die Viskosität von grofsem Einflufs. Bei einer grofsen Anzahl noch nicht veröffentlichter Verss. fand Vf., dafs sehr häufig der untere Erweichungspunkt mit dem ersten Erstarrungspunkt (erste Kristallbildung) übereinstimmt, und dafs sich ROSENBUSCHs Kristallisationsfolge als im allgemeinen richtig erweist. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 193—98. 1/4.) HAZARD.

Thomas Vipond Barker, *Beiträge zur Theorie des Isomorphismus, begründet auf Versuche über das regelmäfsige Wachstum von Kristallen eines Stoffes auf denen eines anderen.* Das parallele Wachstum von $NaNO_3$ auf Spaltflächen von Kalkspat ist unabhängig von der Form und Beschaffenheit des letzteren, wenn die Spaltfläche nur frisch und gut ist. Der Einflufs eines Magnetfeldes auf die Orientierung der Kristalle ist völlig negativ. Auf anderen Kristallen der Kalkspatgruppe, z. B. auf Dolomit, konnte kein paralleles oder reguläres Wachstum erzielt werden. Dieses Mifslingen ist wahrscheinlich durch die Ungleichheit des Molekularvolumens und der topischen Achsen bedingt. Dementsprechend wachsen $KMnO_4$ und $KClO_4$ parallel auf Baryt, Cölestin und Anglesit, während dies die Perchlorate von Rb, Cs, NH_4 und Tl und die Permanganate von Rb, Cs und NH_4 nicht tun. Wiederum ist die Ähnlichkeit der Molekularvolumina und nicht die der Winkel oder Achsenverhältnisse mafsgebend. Da Calcit Übersättigung in Lsgg. von $NaNO_3$ aufhebt, so scheinen Stoffe gleicher Struktur auch isomorph zu sein, selbst wenn sie keine Mischkristalle bilden. Ferner wurde paralleles Wachstum beobachtet von KBr, KJ, KNO_3 und $NaNO_3$ auf Glimmer, von Hydrochinon auf Kalkspat, und aller Perchlorate und Permanganate aufeinander, dagegen nicht von kubischen Salzen auf kubischen Mineralien und von KNO_3 auf Aragonit. Paare von isomorphen Salzen, deren Molekularvolumina nahezu identisch sind, bilden vorzugsweise Schichtkristalle. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 112—13. [30/3.*].) SACKUR.

G. Friedel, *Über den Boleït und verwandte Mineralien. Cumengeït.* Dunkelindigoblaue, ganz schwach polychroitische, quadratische Oktaeder mit (110) u. (001). Die durchaus homogenen, nie verzwillingten tetragonalen Individuen spalten nach dem Oktaeder, unvollkommen auch nach den anderen Flächen, c : a = 1,625, $D^{18,7}$. 4,67, optisch negativ. Analyse 1. entsprechend der Formel $4PbCl_2,4CuO,5H_2O$. — *Boleït.* Tief indigoblaue, im Dünnschliff grünlich durchscheinende Würfel, mitunter in Kombination mit dem regulären Oktaeder und dem Rhombendodekaeder, spaltbar parallel den Würfelflächen. Die Kristalle bestehen aus zwei Zonen, einer centralen, fast isotropen, sich dem Leucit ähnlich verhaltenden, und einer äufseren einachsigen, negativ doppelbrechenden, in optischer Hinsicht wenig homogenen. In letzterer sind nicht selten Schalen mit würfeligen Umrissen eingeschaltet, welche das optische Verhalten der Kernsubstanz besitzen. Übrigens gehen beide Zonen ohne scharfe Abgrenzung ineinander über. Aus den komplizierten Spaltungsverhältnissen schliefst Vf. auf das quadratische Kristallsystem. $D^{18,7}$. 5,05. Aus den Analysen 2. des Kernes u. 3. der Schale geht hervor, dafs beide Zonen chemisch identisch sind, und die Formel für beide $9PbCl_2,8CaO,3AgCl,9H_2O$ lautet. — *Pseudoboleït.* Das dem Boleït äufserlich ähnliche, stets mit ihm, häufig auch mit dem Cumengeït verwachsene Mineral ist einachsig negativ und besitzt basische, sowie oktaedrische Spaltbarkeit. D^{17}. 4,996. Die, wie aus dem Ag-Gehalt hervorgeht, etwas boleïthaltige Substanz hatte die Zus. 4. Auf reine Substanz berechnet, würde die Formel etwa $5PbCl_2,4CuO,6H_2O$ lauten. Wegen der Art der Verwachsung dieses Minerals mit den zwei vorigen, sowie wegen der kristallographischen ausführlichen Besprechung der neue Belege für die MALLARDsche Theorie bietenden drei Mineralien sei auf das Original verwiesen.

	Pb	Cl	AgCl	Cu	H_2O	Rückstand	Summe
1.	54,47	19,03	—	20,27	5,90	0,19	99,86
2.	49,16	17,04	12,03	17,17	4,35	0,21	99,96
3.	49,52	17,28	11,16	17,20	4,35	0,25	99,76
4.	53,5	20,2	1,6	16,5	4,67	0,8	—

(Bull. Soc. franç. Minéral. **29.** 14—55. [8/2.*].) HAZARD.

P. Gaubert, *Pyromorphit von Issy-l'Évêque* (*Saône et Loire*). Das bei Issy-l'Évêque das Ausgehende von in kristallinischen Gesteinen aufsetzenden dünnen Gängen von Bleiglanz bildende Erz ist aus der Zers. des letzteren hervorgegangen, und hat dabei zugleich eine Zufuhr von Radium erhalten. Die kleinen, grünen u. gelben Kristalle sind arsenfrei. (Bull. Soc. franç. Minéral. **29.** 56—58. Februar.) HAZARD.

P. Gaubert, *Allanit von Jersey.* Der Orthit ist auf Jersey makroskopischer Granitbestandteil, besitzt jedoch, da er Quarz- und Feldspatindividuen umrandet, keine meßbaren Kristallumrisse. (Bull. Soc. franç. Minéral. **29.** 55—56. Februar.) HAZARD.

A. Sachs, *Die Kristallform der Nickelblüte.* Vf. fand bei Cabrerit von Laurium Härte 1, D. 3,0104, das monokline System (0,82386 : 1 : 0,77672, $\beta = 106^\circ 29'$, demnach Isomorphie mit Köttigit, Symplesit, Hörnesit, Vivianit u. Bobierrit) und die Zus. 40,45 As_2O_5, 26,97 NiO, Sp. CoO, 6,16 MgO, 1,10 FeO, 25,26 H_2O. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906.** 198—200. 1/4.) HAZARD.

Federico Millosevich, *Über einige Mineralien von Val d'Aosta.* Im Anschluß an seine Unterss. über den Danburit (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13.** I. 197; C. **1904.** I. 1287) beschreibt Vf. a) Rodochrosit von San Barthélemy, dessen V. in Italien sehr selten scheint. Die untersuchten Kristalle zeigten die in der Reihe der rhomboedrischen Carbonate üblichen Formen, das Rhomboeder {100} mit gekrümmten Flächen. Bei kleinen Rhomboedern mit ziemlich ebenen, vollkommenen Flächen wurde der Winkel zu 73° 10′ gemessen, berechnet nach SANSONI zu 73,0°. Die violettrosa, an der Oberfläche durch Zers. dunkler gefärbten Kristalle enthielten in Prozenten 56,0 MnO, 2,04 FeO, 3,33 CaO, Spuren MgO und (ber. aus der Differenz) 38,63 CO_2, bezw. 90,76 $MnCO_3$, 3,29 $FeCO_3$, 5,95 $CaCO_3$ und Spuren $MgCO_3$. Sie ähneln daher im Aussehen und in ihrer Zus. denen von Kapnik in Ungarn. Begleitet sind diese Kristalle von kleinen *Quarz*- und *Albitkristallen*. Amorphes $MnCO_3$ findet sich vielfach im Manganvorkommen von San Barthélemy, manchmal grün durch Epidot, manchmal mehr graulich gefärbt durch beträchtliche Mengen von $CaCO_3$. Auch die Ggw. einer im Felsen sich findenden gelbroten Blende ist noch hervorzuheben. — b) Kristallisiertes Gold von Pralorgnan (San Marcel). Im Bergwerk von Pralorgnan ist Gold bisher nicht beobachtet worden. Es sind sehr kleine Kriställchen; an dem größten unter ihnen — Durchmesser noch unter 1 mm — wurden die folgenden Formen beobachtet: {110}, {111}, {100}, {211}. Das V. der letztgenannten Form {211} bei Gold ist bekanntlich von DANA (VI. Aufl., 1899, S. 14) angezweifelt worden. — c) Titanhaltiger Hämatit von Pralorgnan (San Marcel). Vergesellschaftet mit goldhaltigem *Albit* findet sich *titanhaltiger Hämatit*, seltener auch in Kristallen, die meist einzig aus der Base {111} u. einem hexagonalen Prisma bestehen, manchmal aber auch die folgenden Formen: {111}, {10$\bar{1}$}, {2$\bar{1}\bar{1}$}, }100}, {311} zeigen. Der Winkel {111} : {311} wurde zu 32° 28′ gemessen, berechnet nach KOKSCHAROW 32° 14½′. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15.** I. 317—21. 18/3.* Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Ernst Maier, *Die Goldseifen des Amgun-Gebietes.* Keinerlei Anzeichen spre[chen] dafür, daſs innerhalb der Seifen mit dem Gold chemische Reinigungsprozesse v[or]gekommen sind, wie solche von POŠEPNY, DEVEREUX u. a. angenommen wer[den]. Was die primäre Lagerstätte anlangt, so stammt das grobe Gold sicher aus [dem] Quarz, der die Phyllite des in Rede stehenden ostsibirischen Gebietes durch[setzt] oder Nester in ihnen bildet. Auſserdem wurde das Edelmetall in feiner Vertei[lung] und stark wechselnder Menge (0—52,3 g pro Tonne) auch in zersetzten u. fri[schen] Phylliten selbst nachgewiesen, es lieſs sich aber nicht feststellen, in welcher W[eise] es in denselben gebunden ist. In dem bald reichlich vorhandenen, bald fast feh[lenden] Pyrit wurde ein schwacher Goldgehalt konstatiert, jedenfalls spricht alles [da]für, daſs das Au erst durch die Verwitterung und Zers. frei wird, aber noch [auf] primärer Lagerstätte ähnlich wie im eisernen Hut sich zu gröſseren Blättchen [u.] Klümpchen zusammenballt. Das Gold wird stets von der Primaska, einem to[nigen] mechanischen Zerstörungsprod. der Schiefer, begleitet. Bezüglich der Art, wie die Anreicherung des Goldes in den Seifen nach der Tiefe zu als mechanisc[her] Prozeſs erklärt, sei auf das Original verwiesen. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 10[1—] 129. 22/3.) ETZO[LD].

J. Soellner, *Über das Vorkommen und die Verbreitung von Aenigmatit in bas[al]tischen Gesteinen.* Vf. läſst den von ihm (Jahrb. d. Kgl. preuſs. geol. Landes[anst.] **1901**. 22) vorgeschlagenen Namen *Pikotitbasalt* fallen u. schlägt dafür vor, *Aenig*[*]*matitbasalte* zu unterscheiden, da ersteres Mineral wesentlich gegen letzteres [zu]rücktritt. Er fand diese Varietät an vielen Orten der Rhön, aber auch in [der] Pfalz, in Schlesien, Böhmen u. Schweden. Ferner konnte er konstatieren, daſs [die] bekannten pleochroitischen Umschmelzungsprodd. der basaltischen Hornblende [aus] Aenigmatit bestehen (z. B. Hohe Wostray bei Auſsig). (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 206—8. 1/4.) HAZAR[D].

A. Johnsen, *Tammanns Schmelzversuche und die modernen Vulkanhypothesen.* Vf. legt dar, wie TAMMANNs Schmelzverss. sowohl die Existenz der von den moder[nen] Vulkanhypothesen vorausgesetzten peripheren Magmaherde wie das Auftreten v[ul]kanischer Ausbrüche erklären können. (Naturw. Rundsch. **21**. 185—87. 12/4.) ETZO[LD].

Analytische Chemie.

Ernst Schäfer, *Vergleichende Untersuchung über die Aufschlieſsung von ar[sen-], antimon- und schwefelhaltigen Erzen im Chlor- und Brom-(Kohlensäure)-Strom zu Zwecke der quantitativen Analyse.* JANNASCH (Prakt. Leitfaden d. Gew.-Anal. 2. Aufl. S. 224) empfiehlt, die von BERZELIUS eingeführte, von H. ROSE verb[esserte] Chloraufschlieſsung durch die von BRAND (Z. f. anal. Ch. **26**. 222) vorgeschlagene von JANNASCH selbst (J. f. pr. Chem. [2] **40**. 230. 237; Z. f. anal. Ch. **3**[.] weiter ausgearbeitete Aufschlieſsung mittels Brom zu ersetzen. Zwecks vergleich[en]der Unters. und Beurteilung der beiden Methoden, zwecks Prüfung der Vorzüge [der] Anwendung von Br und zwecks Aufklärung des verschiedenen Verhaltens der M[i]neralien gegen Cl behandelte der Vf. verschiedene Erze und Mineralien unter gleichen Bedingungen mit Cl-Gas und mit Br-Dampf und gelangte bei zunächst orientierenden qualitativen Verss. zu folgenden Abstufungen nach dem Ver[]halten gegen die Halogene:

1. Gruppe: spielend leicht mit Cl, etwas schwieriger mit Br reagierten: a) die einfachen Sulfide von As, Sb und Fe, b) die Verbb. dieser Sulfide mit basischen Metallen (Fahlerz, Rotgültigerz, Bournonit). Die Zers. dieser Erze war immer [i]n

Wärmeentw. begleitet und bei niederer Temperatur innerhalb $^1/_2$ Stunde (bei $^1/_2$ g Substanz) bei langsamem Cl-Strom, innerhalb 1 Stunde bei lebhafterer Zufuhr von Br-Dampf (mittels CO_2-Stromes), vollständig.

2. Gruppe: Ohne Wärmeentw. und langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Wärmezufuhr, liefsen sich vollständig zersetzen: Zinnober, Kupferkies, Bornit, Speiskobalt, Löllingit, Ullmannit. — Br reagierte langsamer und schlechter als Cl.

3. Gruppe: Nur bei starker Erwärmung und oft unvollständig wurden von beiden Halogenen zers.: Arsenkies, Bleiglanz, Kupferglanz, Zinkblende, Kobaltglanz, Kupfernickel. — Bei sehr starker Erwärmung, also bei Temperaturen bis zu dunkler Rotglut, gelang die Aufschliefsung fast immer mit Cl, im Br-Strom häufig nicht.

Warum gerade die Sulfide von As, Sb und Fe und ihre Verbb. mit Schwermetallen von den Halogenen besonders leicht zers. werden, rührt vielleicht daher, dafs bei Sb u. Fe die halogenübertragenden Verbb. $SbCl_3$ u. $FeCl_3$ gebildet werden, naheliegender und wahrscheinlicher aber ist, dafs mit Cl flüchtige Körper gebildet werden, die aus der Masse austreten, Poren, Lücken entstehen lassen, welche vom darüber geleitetem Halogen sofort ausgefüllt werden u. so die Zers. ungemein befördern. Sind nur wenige Prodd. flüchtig, so ist die Zers. viel schwieriger, da die nicht flüchtigen Bestandteile die Aufschliefsung der übrigen Substanzen hemmen. — Die qualitative Prüfung hat also gezeigt, dafs alle sulfidischen Erze unter bestimmten Bedingungen durch Cl oder Br aufschliefsbar sind, und dafs ein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Halogenen nicht besteht; Cl wirkt energischer, liefert zum Teil auch leichter flüchtige Zersetzungsprodd. als Br, bei welchem längere Zeit und höhere Temperaturen nötig sind und häufiger die Aufschliefsung unvollständig bleibt.

Die quantitative Prüfung — die Versuchsdauer war in allen Fällen 1 Stde., doch wurde der Br-CO_2-Strom fast doppelt so rasch gehen gelassen u. dabei etwas stärker erwärmt; Einzelheiten sind aus dem Original zu entnehmen — ergab, dafs eine grofse Anzahl von leicht aufschliefsbaren Mineralien (Fahlerz, Quecksilberfahlerz, Antimonit, Bournonit, Rotgültigerz, Zinnober und Speiskobalt) durch Br ebensogut aufgeschlossen werden kann, als durch Cl, schwer zersetzbare Erze — zumeist einfache Sulfide von Schwermetallen, wie *Schwefelkies*, *Arsenkies*, *Bleiglanz*, *Kobaltglanz* — aber sicherer und schneller durch Cl aufgeschlossen werden; es hängt jedoch vom Gehalt an Verunreinigungen (As- und Sb-Verbb.) ab, ob sich diese Aufschliefsungsmethode überhaupt empfiehlt. — In Bezug auf die Trennung flüchtiger Zersetzungsprodd. von nicht flüchtigen, worin JANNASCH den hauptsächlichen Vorzug des Bromverf. erblickt, ist zwar in einzelnen Fällen mit Br eine bessere Trennung der flüchtigen Zersetzungsprodd. von Fe und Pb zu erreichen, im Interesse einer sicheren quantitativen Aufschliefsung mufs aber meistens auf diesen Vorteil verzichtet werden. Nur für die Analyse von sehr reinem, As- und Sb-freiem Bleiglanz wäre Br vorzuziehen, jedoch ist die nasse Aufschliefsung mit konz. HCl hier bequemer.

Im Grofsen und Ganzen hat sich nirgends ein absoluter und unbestreitbarer Vorzug der Brommethode erkennen lassen, dagegen wurden wesentliche Mängel gegenüber dem alten Verf. aufgedeckt; sie versagt bei schwerer aufschliefsbaren Erzen häufig, während unter denselben Bedingungen Cl sehr brauchbare Resultate liefert; sie erfordert stets längere Zeit und einen lebhafteren Gasstrom, was mitunter Stockungen im Entwicklungsapp. und unvollkommene Trocknung zur Folge hat. Das Trocknen und Reinigen der Bromflüssigkeit ist unangenehm, die Korkstopfen sind bei der Br-Methode gewöhnlich nach dem zweiten Gebrauch ruiniert, während der App. beim Aufschliefsen mit Cl 3—4-mal verwendet werden kann. Die Br-

Methode ist daher kaum „einfacher, angenehmer, rationeller u. genauer", sie kann zur Not in den meisten Fällen für die Cl-Methode angewendet werden.

Durch die Unters. wurden aber auch die großen Vorteile, welche die Aufschließung im Cl-Strom bei der Analyse der meisten Erze gewährleistet, in ein helleres Licht gerückt und gezeigt, daſs schlechtweg jedes sulfidische Erz und Hüttenprod. durch Cl-Gas in sehr kurzer Zeit aufgeschlossen werden kann. Es ist nach dem oben Mitgeteilten nur dafür zu sorgen, daſs die Erzprobe bei schwer zersetzbarem Material in der allerfeinsten Pulverform angewendet wird (es dürfen keine glänzenden Partikel mehr zu sehen sein), daſs das Erz während der ganzen Einwirkung ein gleichmäſsiges, lockeres Pulver bleibt. Letztere Eigenschaft verschwindet, wenn die Substanz so stark erhitzt wird, daſs sie zusammenschmilzt; sie muſs in diesem Falle, um brauchbar zers. zu werden, andauernd im Schmelzen erhalten werden. — Bei leicht aufschlieſsbaren Erzen muſs die Zers. bei tiefer Temperatur durchgeführt werden, weil gewöhnlich der Prozeſs selbst Wärme entwickelt und sehr energisch verläuft; eine Erwärmung ist nur am Ende der Rk. erforderlich, um die letzten flüchtigen Anteile überzutreiben. Bei den einfachen *Sulfiden*, die wenig oder keine Beimengungen der Sulfide von As und Sb enthalten, muſs aber überschüssiges Reagens angewandt und länger u. höher erhitzt werden.

Die vorteilhafteste Anordnung zum Aufschlieſsen mit Cl ist der App. Fig. 53.

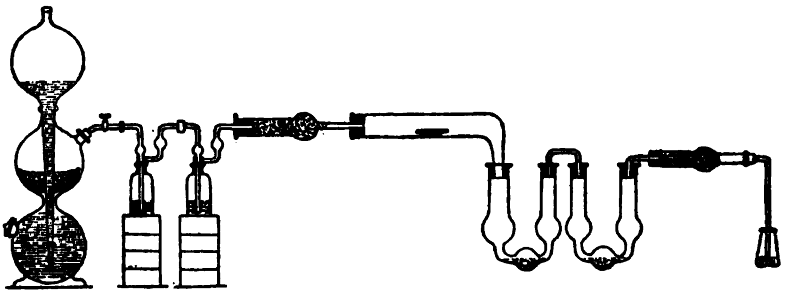


Fig. 53.

Das im gut schlieſsenden KIPPschen Apparat aus Chlorkalkwürfeln entwickelte Gas durchstreicht in langsamem Strome die beiden mit W., bezw. konz. H_2SO_4 gefüllten Waschflaschen, dann ein $CaCl_2$-Rohr und wirkt im darauffolgenden Kaliglasrohr (Verbrennungsrohr) auf die in einem Porzellanschiffchen befindliche, in allerfeinste Pulverform gebrachte Erzprobe ein. Zwischen der vorderen Querwand des Schiffchens, an welcher die Öse angebracht ist, u. der Erzprobe muſs ein entsprechender Zwischenraum bleiben, weil sonst die äuſsersten Partien sich leicht der Zers. entziehen, da sie durch die Porzellanwand geschützt sind. Strenge zu beobachten ist, daſs die Oberfläche der Substanz vollkommen gleichmäſsig u. eben bleibt, was man durch vorsichtiges Klopfen an den Wänden des Schiffchens erreicht. Das ausgezogene, nicht zu enge Ende des Verbrennungsrohres steht mit zwei Peligotröhren in Verbindung, die vor dem Gebrauch getrocknet und vorsichtig mit einem Trichterrohr so weit mit verd. HCl gefüllt werden, daſs die unteren Kugeln von den seitlichen abgeschlossen sind; dann folgt eine mit feuchtem Asbest gefüllte Röhre, zuletzt ein verd. NaOH enthaltendes Kölbchen. — Die Verbrennungsröhre wird vor dem Vers. leicht angewärmt, um die letzten Spuren Feuchtigkeit zu entfernen, dann wird der ganze App. mit Cl gefüllt. Man läſst den Gasstrom nie

schneller als 150 Minuten in der Minute gehen u. erwärmt je nach Bedarf mittels Flachbrenners.

Bei As- und Sb-freien, schwer aufschließbaren Erzen muß, wenn man sich mit einer Verflüchtigung von Fe und event. auch von Zn abfinden kann, was zumeist der Fall ist, nur verhindert werden, daß Cu- u. Pb-Salze in die Vorlage übergehen. Das gelingt bei geringen Mengen dieser Bestandteile dadurch, daß man vor das Schiffchen, die Röhre ausfüllend, eine etwa 5 cm lange Schicht gereinigten und getrockneten Asbestes einführt u. mit einem Glasstabe leicht zusammendrückt. Dann darf das Schiffchen sogar über dunkle Rohglut erhitzt werden, ohne daß eine Spur Blei in die Vorlage gelangt. Der Asbestpfropfen wird mittels Flachbrenners und Asbestdrahtnetzes auf ca. 300° erwärmt, er läßt so die bei dieser Temperatur gasförmigen Bestandteile passieren, kühlt alle Pb-, Cu- u. Zn-Verbb. ab u. führt sie in den festen Zustand über. Die Röhre wird dann beim Asbest gesprengt, der Asbest einmal mit W. ausgekocht u. auf As, Sb u. S geprüft; (es konnte bei den Verss. niemals davon etwas nachgewiesen werden). Sollen Hg u. Br verflüchtigt werden, so ist die Asbestschicht entsprechend stärker zu erhitzen. — Um die Absorption der flüchtigen Bestandteile geregelt durchzuführen, soll man auf 0,2 g S mindestens $^1/_2$ Stunde Zeit verwenden; die Zers. darf auch nicht so stürmisch verlaufen, daß Partikel nach vorn, dem Cl-Entwicklungsapp. zu, gerissen werden; es ist deshalb gut, die Verbrennungsröhre etwas länger zu nehmen. — Zum *Aufschließen mit Brom* bedient man sich mit Br getränkter Kieselgurstangen, die in einem dünnen Glasrohr hinter das Schiffchen geschoben werden. Durch einen lebhaften CO_2-Strom wird leicht alles Br ausgetrieben, das die Zers. bewirkt. Die leere Kieselgurstange kann dann mittels Pipette leicht wieder mit sorgfältigst gereinigtem u. getrocknetem Br aufgefüllt und verwendet werden. — Glaswolle wird von Cl leicht angegriffen, es wird dabei viel Blei herausgelöst.

Vf. beschreibt als Beispiel ausführlich die Fahlerzaufschließung im Cl- u. Br-Strom und eine quantitative *Analyse von Bleiglanz* (enthaltend Pb, S, Sb und Bi). Wegen der Ausführung muß auf das Original verwiesen werden, es sei nur erwähnt, daß nach dem Vf. kein Grund dazu vorhanden ist, weshalb man die *Best. von Arsen* u. *Antimon* nicht mit der von *Schwefel* kombinieren könnte, wie mehrfach angeraten wird; nur wenn das Destillat allzuviel verschiedene Metalle enthält oder sich in der Vorlage S ausscheidet, bestimmt man am besten in getrennten Portionen. Die Bleibest. läßt sich nach der Cl-Methode in 4 Stdn. durchführen.

Vf. kommt schließlich zu den Folgerungen: Je unreiner ein Erz ist, je mehr Bestandteile es enthält, desto zwingender wird die Notwendigkeit, diesen Weg der Aufschließung (mit Cl) zu wählen, den einzigen, welcher die Best. sämtlicher Bestandteile in einer Portion u. in völlig exakter, einwandfreier u. bequemer Weise möglich macht, die Anwendung starker SS. in größeren Mengen (rauch. HCl u. HNO_3), das Abdampfen großer Überschüsse von Säuremengen entbehrlich macht, und von großer Sauberkeit, Zeit- und Arbeitsersparnis begleitet ist. Weitere Vorzüge vor der Lsg. in Königswasser sind, daß gleichzeitig mit dem Aufschließen eine sonst viel Zeit u. Umstände erfordernde Trennung von Bestandteilen erfolgt, insbesondere die Abtrennung der sich in den meisten Erzen findenden kleinen Mengen As, Sb oder Bi von den übrigen Gliedern der Schwefelwasserstoffgruppe (Zn u. Fe, die sich im Rückstand u. im Destillat vorfinden, werden nur selten bestimmt) sehr wohltuend ist, für die Praxis aber ist von unschätzbarem Wert, daß die Best. der meisten Bestandteile auf elektrolyt. Wege vorbereitet und eine Analyse sehr komplizierter Erzmischungen in kürzester Zeit ermöglicht wird; niemand, der sich mit dieser Aufschließungsmethode vertraut gemacht hat, wird sich bei den meisten sulfidischen Erzen u. Hüttenprodd. einer anderen bedienen. (Z. f. anal. Ch. **45**. 145—74. 17/3. München. Chem. Abt. d. techn. Hochschule. Lab. von Prof. LIPP.) BLOCH.

J. Jais, *Nachtrag zu: Bestimmung des Wassergehaltes in Malzen und Gerste mittels des Ulschschen Trockenschrankes* (s. S. 1373). Es wird ein den Wert des Trockenschrankes wesentlich erhöhender, von BARTH eingeführter *Thermoregulator* beschrieben, der aus einem Gasregulatormanometer von GARTRELL mit Reguliervorrichtung für die Dauerflamme besteht. Der Apparat ist sehr handlich, läfst Trocknungstemperaturen bis zu 121° zu und ermöglicht eine momentane Änderung der Temperatur. Lieferanten für Regulator und Trockenschrank sind WAGNER & MUNZ, München Karlstrasse. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 209. 6/4. München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.) MACH.

Walter Rosenhain, *Die Kalorimetrie flüchtiger Flüssigkeiten.* Zur Best. der Verbrennungswärme flüchtiger Fll. läfst sich das Kohlekalorimeter des Vfs. (Philos. Mag. [6] **4**. 451; C. **1902**. II. 1169) mit Vorteil benutzen, wenn man die Fl. in ein Kügelchen aus völlig verbrennlicher Substanz, trockener und etwas zusammengedrückter Zellulose aufsaugt, dessen Verbrennungswärme man vorher bestimmt. Handelt es sich um besonders flüchtige Körper wie Petroleum, Ä., Amylacetat etc., so wickelt man das Kügelchen in gewogene Zinnfolie, deren Verbrennungswärme vom Vf. zu 2330 kal. per g bestimmt, gleichfalls in Rechnung zu ziehen ist. Die mittlere Verbrennungswärme von Amylacetat fand Vf. mit seiner Methode = 8020 kal., von Petrol = 9950—9970 kal., von Methylalkohol = 6200—6230 kal. per g. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 239—41. 31/3. [15/2.*] Birmingham.) LEIMBACH.

H. J. Van Poelvoorde, *Über den Einflufs der Anwesenheit von Öl im Kesselwasser. Seine Gehaltsbestimmung. Mittel zur Verhinderung.* Im Kessel wird vielfach ein aus Eisenrost, Öl und etwas Kohle bestehender Ansatz beobachtet. Der Eisenrost kommt wahrscheinlich aus dem Ferrodicarbonat des Kesselwassers, das sich bei hoher Temperatur nach der Gleichung:

$$4Fe(HCO_3)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3 + 8CO_2$$

umsetzt. Das Öl wird vom Schmieren der Pumpencylinder herrühren und ist infolge Überhitzung zum Teil verkohlt. Wenn diese Art Ansatz im Kessel früher weniger beobachtet wurde als jetzt, so hängt das damit zusammen, dafs man jetzt wirksamere Mittel gegen B. von Kesselstein anwendet, so dafs sich das Öl nicht mehr mit diesem zusammen absetzen kann. Am stärksten ist der Ölansatz an den heifsesten Stellen. Zur Verhütung von Unglück ist es nötig, das Kesselwasser fortdauernd auf seinen Ölgehalt zu kontrollieren und das Kondenswasser, wenn man es als Kesselspeisewasser benutzt, vom Öl zu befreien. Zur Best. des Ölgehaltes fügt Vf. nach FARLANE und J. MEARS (Repert. der Chem.-Ztg. **29**. 393) zu 2 l W. 5 ccm $FeCl_3$-Lsg. (10 g Fe in 200 ccm HCl gelöst, mit HNO_3 oxydiert und auf 1 l aufgefüllt), erhitzt zum Kochen, fällt mit einem Überschufs NH_3 und kocht wieder ca. 2 Minuten. Der Nd. reifst alles Öl im W. mit sich und wird mit Ä. extrahiert. Zur bequemeren Ausführung der Best. des Ölgehaltes hat man App. konstruiert, wie „The Emulsoil Indicator" (vgl. Kesselfeuerung und die Wrkg. von Öl auf ihre äufserste Kraft, von D. B. MORISON), bei dem eine ganze Skala von Emulsionen zum Vergleich dient, und „MARTINs Patent-Speisewasserölmesser", bei dem das Verschwinden eines schwarzen Fleckes auf dem weifsen Porzellanboden einer Glasröhre beim Eingiefsen des W. als Grundlage der Messung dient.

Zur Entfernung des Öles aus dem Kondenswasser sind besondere Kühlapparate patentiert, die darauf beruhen, dafs man dem Dampf den Weg ganz besonders erschwert und dafür sorgt, dafs man das kondensierte, schwer herabsinkende Öl ablassen kann. Vf. beschreibt das Patent MACDONALD und das BAKERsche Patent. (Chem. Weekblad **3**. 193—99. 31/3. [12/3.] Amsterdam.) LEIMBACH.

H. R. Procter u. **Douglas Mc Candlish**, *Die Bestimmung von Ammoniak in gebrauchten Kalkflüssigkeiten.* Schon einige Male bei der Bearbeitung von Fellen benutzte Kalkflüssigkeit zeigt eine gröfsere Lösungskraft, die man dem höheren Ammoniakgehalt zuschreibt. Die Bestimmung dieses Ammoniaks nach KJELDAHL ist schwierig und ungenau, weil ein gelatinöser Körper starkes Schäumen verursacht, und weil die NH_3-Entwickelung nie ganz aufhört infolge fortdauernder Neuzersetzung N-haltiger Substanz. Da auch andere Methoden versagten, haben Verfasser einen besonderen Apparat konstruiert, in welchem durch NaOH und H_2SO_4 von CO_2 und NH_3 befreite Luft mittels einer Glasröhre in ein mit Glasstücken beschicktes, mit der Kalkflüssigkeit gefülltes Glasgefäfs geleitet wird, hier durch eine Öffnung der Röhre nach Art der Wasserstrahlluftpumpen Fl. mitsaugt, gegen ein der nach oben umgebogenen Röhre aufgesetztes Hütchen schleudert und so zerstäubt. Schliefslich führt sie das so frei gekommene NH_3 in eine Vorlage mit n. H_2SO_4. Das Gefäfs mit der Kalkflüssigkeit ist in ein anderes gestellt und kann in diesem auf beliebige Temperatur gebracht werden. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 254—56. 31/3. [26/2.*] Leather Industries Dep. Univ. of Leeds. Yorkshire.)
LEIMBACH.

V. Schenke, *Nachschrift zu dem Beitrag zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode.* Vf. erwidert auf die von MACH (s. S. 85) gegen die vom Vf. (Landw. Vers.-Stat. **62**. 3; C. **1905**. II. 74) angegebene Modifikation erhobenen Einwände. Als weitere Stütze seiner Ansicht, dafs diese Modifikation zu richtigen Werten führt, gibt Vf. einige vergleichende P_2O_5-Bestst. in getrockneten Kartoffeln, bei denen sich sehr gute Übereinstimmung zwischen dem nach Vfs. Modifikation u. der von v. LORENZ angegebenen Molybdänmethode (Landw. Vers.- Stat. **55**. 183; C. **1901**. I. 644) erhaltenen Werte ergab. Bezüglich der Einzelheiten s. Original. (Landw. Vers.-Stat. **64**. 87—91. 2/4.) MACH.

A. Kleine, *Chrom- und Manganbestimmung.* Vf. fand bei einer Kontrolle seines früher (vgl. S. 160) angegebenen Verf., dafs die *Mn-Bestst.* nach demselben etwas niedriger ausfallen als nach dem zur Nachprüfung benutzten Chloratverf. Die Zahl 0,501 dürfte demnach zur Berechnung des Mangantiters bei der angegebenen Methode noch etwas zu niedrig sein. Bei den *Chrombestst.* wurden Resultate erhalten, die mit denen nach dem in LEDEBURs Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, V. Aufl., S. 98, beschriebenen Verf. gut übereinstimmten. Bei Sihaltigem *Eisen* empfiehlt es sich, behufs besserer Trennung des Fe mittels Ä., einige Tropfen Flufssäure nach dem Lösen hinzuzufügen und noch einige Zeit zu kochen, da sonst die in Lsg. gegangene Kieselsäure sich beim Behandeln mit Ä. wieder ausscheidet und so die Trennung erschwert. (Stahl u. Eisen **26**. 396. 1/4.)
ROTH-Breslau.

Omer Brichant, *Über die Bestimmung des Braunsteins in den Quellen und Stahlen.* Die Methoden VOLHARDs u. SCHNEIDERs leiden an einigen Übelständen, welche nach dem Vf. ihre Anwendung nicht empfehlen. Vf. hat daher das von SCHMIDT angegebene Verf. mit Ammoniumpersulfat zu modifieren versucht, welches darauf beruht, dafs sich MnO_2 in Ggw. von $AgNO_3$ in Übermangansäure verwandelt. Bei Stahl verfährt man zweckmäfsig folgendermafsen: Man löst 1 g Feilspäne in einer konischen Glasflasche von ca. 500 ccm mit Hilfe von HNO_3; nach völliger Lsg. fügt man k. W. hinzu, um die Temperatur auf 50° zu erniedrigen, dann 10 ccm einer Lsg. von $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ und ca. 0,2 $(NH_4)_2S_2O_8$; dann erhitzt man bis zum Verschwinden der Rotfärbung und gibt Eisensulfat bis zur völligen Entfärbung hinzu. Bei 60° läfst man durch eine neue Menge Persulfat die Oxydation zu Übermangansäure sich nunmehr vollziehen. Diese wird alsdann in der Kälte mit einer Lsg. von arsenigsaurem Na bis zur Entfärbung titriert. Vf. zeigt noch, wie man

das Silber nach bekannten Methoden wiedergewinnt und den Titer der Arsenlsg. mit $MnCl_2$ bestimmt. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 124—27. 15/4.) MEUSSER.

Paul Gerlinger, *Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers.* Die jodometrische, auf der Rk.: $CuX_2 + 2KJ = 2KX + CuJ + J$ basierende Cu-Best. (Literatur s. Original) hat den Übelstand, dafs bei der Titration des freigewordenen Jods mit Thiosulfat das Ende der Rk. wegen des in der Fl. aufgeschlämmten Nd. nicht scharf genug zu erkennen ist. Diesen Mangel kann man durch Zugabe von so viel festem KJ abhelfen, dafs sich der anfänglich gebildete Nd. wieder klar löst. Das Verf. liefert mit den theoretischen Werten gut übereinstimmende Werte und gestaltet sich wie folgt: 10—20 ccm der mineralsauren Lsg., enthaltend 0,1—0,25 g Cu, übersättigt man nacheinander mit NH_3 und Essigsäure, setzt genügend gepulvertes, jodatfreies KJ zu, um das Cuprojodid klar zu lösen (bei Verwendung eines gröfseren Vol. der Cu-Lsg. versetzt man vorher mit festem Ammoniumacetat), läfst $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. zufliefsen, bis die braune Lsg. blafsgelb geworden ist, fügt Stärkekleister zu und titriert, bis ein Tropfen Thiosulfat Umschlag von Violett in Blafsbraun bewirkt. (Z. f. angew. Ch. **19**. 520—22. 23/3. [26/1.] Mülhausen i. E.) BLOCH.

Ed. Donath, *Zur Trennung von Wolfram und Zinn.* Das Verf. von ANGENOT (S. 1053) ist dem vom Vf. und MÜLLNER angegebenen (Monatshefte f. Chemie **8**. 647) ähnlich, aber etwas umständlicher. Nach letzterem glüht man das Gemisch von Zinnoxyd und Wolframsäure mit Zn, erwärmt den Rückstand mit HCl (1 : 2), bis alles Sn gelöst ist, oxydiert das entstandene, blaue Wolframoxyd mit $KClO_3$ zu Wolframsäure, verd., filtriert nach 24 Stdn. und wäscht mit HNO_3-haltigem W., dann mit einer verd., h. Lsg. von NH_4NO_3. (Z. f. angew. Ch. **19**. 473—74. 16/3. [19/2.] Brünn.) BLOCH.

Ralph Nelson Maxson, *Die kolorimetrische Bestimmung von kleinen Mengen Gold.* Dieses Verf. ist schon mehrfach vorgeschlagen, aber von anderen Forschern wegen gewisser Unsicherheiten verworfen worden. Vf. hat die Verss. wieder aufgenommen und die Lsgg. des roten kolloidalen Goldes durch Vermischen von Goldchloridlsgg. mit gesättigten wss. Acetylenlsgg. hergestellt. Der Gehalt solcher kolloidaler Lsgg. wurde gravimetrisch bestimmt und verschiedene Konzentrationen durch exakte Verdünnungen hergestellt. Zunächst benutzte Vf. für die Verss. ein GALLENKAMPFsches Kolorimeter und fand die Resultate brauchbar, die Fehler von annähernd der gleichen Gröfsenordnung. Da dieser App. aber unhandlich ist, wurde er durch das PENFIELDsche Instrument ersetzt, welches zwei Röhren von 1 qcm Querschnitt und 13 cm Länge enthält. Die geringsten bestimmbaren Mengen betragen 0,00001 g, mit weiterer Verdünnung werden die Fehler zu grofs; die gröfsten Mengen sind 0,00086 mit einem Fehler von 0,00006. Ein vorhergehendes geringes Erhitzen der Chlorgoldlsg. beschleunigt die Reduktion, es mufs aber vorsichtig geschehen, damit nicht dadurch die Reduktion schon bewirkt wird. Spuren von Elektrolyten können durch einige Tropfen Äther unschädlich gemacht werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 270—74. April. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Remo Corradi, *Einwirkung von Natriumhypobromit auf Harnstoff und auf Ammoniumsalze.* Die Einw. von NaOBr auf Harnstoff, sowie NH_4-Salze dient bekanntlich zur Best. derselben durch Messung des dabei entwickelten N. Von den verschiedenen dazu empfohlenen Azotometern eignet sich nach Vf. besonders durch seine einfache Konstruktion der App. von DUPRÈ, der aus einem Fläschchen mit breiter Öffnung besteht, das die NaOBr-Lsg. enthält, in die man das Röhrchen mit der zu prüfenden Fl. bringt. Das Fläschchen steht in Verb. mit einer in $^1/_{10}$ ccm

graduierten Glocke, die, mit W. gefüllt, in einen ebenfalls mit W. gefüllten Cylinder taucht. Die Einw. von NaOBr auf Harnstoff etc. verläuft, wie schon HÜFNER u. a. gefunden, nicht vollständig. Nach Verss. von Vf. werden von Harnstoff 9,8 bis 14,6 % N zu wenig gefunden, nach Zusatz von konz. Zuckerlsg., wie schon MÉHU empfohlen, nur 3,8—5,4% zu wenig. Aufserdem werden bei Zusatz von Saccharose die Werte weit konstanter und schwanken höchstens um 1,6 %, während ohne Zuckerzusatz Differenzen bis 4,8% beobachtet wurden. Bei Ggw. anderer N-haltiger Substanzen wird die unvollständige Entw. des Harnstoff-N kompensiert. Behandelt man aber mit NaOBr bei Ggw. von Saccharose, versetzt mit Bleiacetat, dann mit Na_2CO_3 und filtriert, so erhält man auch bei Ggw. anderer N-haltiger Substanzen etwa 2,4% N zu wenig. — Bei Einw. von NaOBr auf NH_4-Salze — ebenfalls in dem DUPRÉschen Azotometer — wurden auch bei Ggw. von Saccharose immer im Mittel 94% des N erhalten. Für die Praxis wird daher die Best. des N in den NH_4-Salzen durch Einw. von NaOBr auf dieselben z. B. bei Unters. von $(NH_4)_2SO_4$ genügen. (Boll. Chim. Farm. **45**. 181—85. März [Jan.] Palermo. Chem. Kabinet. Militärhospital.) ROTH-Breslau.

D. Stavorinus, *Zur Tüpfelreaktion bei der Cyanbestimmung.* Ein kleiner Kniff beschleunigt das Tüpfeln bei der Cyanbest. sehr. Das dicke Filtrierpapier Nr. 598 der Firma KARL SCHLEICHER & SCHÜLL enthält noch eine geringe Spur Eisen, welches ausreicht zur Hervorrufung der Blaureaktion. Man braucht nur mit der immer sauren zu prüfenden Lsg. auf dieses Papier zu tüpfeln und nach 2 oder 3 Min. den Endpunkt abzulesen. Das Filtrieren der Lsgg. geht sehr rasch vor sich. Dieses Reaktionspapier hat bei mehrjährigem Gebrauch noch niemals versagt. (Z. f. angew. Ch. **19**. 615. 6/4. [17/3.] Amsterdam.) BLOCH.

J. H. Kastle, *Eine Probe auf Saccharin und eine einfache Methode, Cumarin und Vanillin zu unterscheiden.* Das Reagens für *Saccharin* besteht aus einem Gemisch von 5 ccm Phenol u. 3 ccm reiner konz. H_2SO_4. Wenn kleine Mengen von Saccharin mit ganz kleinen Mengen dieses Reagenzes 5 Min. auf 160—170° erhitzt werden, die M. in wenig W. gel. und mit 2-n. NaOH alkal. gemacht wird, färbt sich die Lsg. je nach der Menge des Saccharins purpur- oder rosenrot. Jeder Überschuſs des Reagenzes ist zu vermeiden. Es lieſsen sich noch 0,025 mg Saccharin mit dem Reagens nachweisen; es ist vorteilhaft, bei so geringen Mengen auch äuſserst geringe Mengen vom Reagens zu nehmen u. die Temperatur zwischen 145—160° zu halten. Salicyl- wie Benzoesäure geben nur eine schwach gelbliche Lsg. nach dem Erhitzen mit dem Reagens und Zusatz von NaOH, sie stören auch, dem Saccharin zugesetzt, die Empfindlichkeit der Probe nicht. Cumarin u. p-Sulfobenzoesäureäthylester geben ebenfalls nicht die Farbenprobe mit dem Reagens. Orthophtalsäure, Orthosulfobenzoesäure wie ihre Derivate kommen, da sie bei der Präparation und Konservierung der Nahrungsmittel nicht in Anwendung kommen und keinen süſsen Geschmack haben, nicht in Betracht. — Werden geringste Mengen von *Vanillin* mit dem Reagens gemischt, so wird es gelb u. dann bereits in der Kälte rot; einige Minuten auf 160—170° gehalten, wird die M. zuerst blutrot, schlieſslich fast schwarz. In W. gel. nach Zusatz von einigen Tropfen 2-n. NaOH wird die Lsg. tief dunkelrot. Das Reagens wirkt also auf Vanillin bereits in der Kälte, auf Saccharin auch bei 100° noch nicht. *Cumarin*, mit Phenol und H_2SO_4 auf 160—170° erhitzt, gibt keine Färbung. — *Andere Phenole* geben ebenfalls charakteristische Farbrkk. sowohl mit Saccharin als mit Vanillin. Geringe Mengen von *Saccharin* werden mit geringen Quantitäten der folgenden Phenole zusammen mit wenig H_2SO_4 auf 160—170° erhitzt, die erhaltenen Prodd. in W. gel., einige Tropfen 2-n. NaOH hinzugefügt und folgende Farbrkk. bekommen:

Brenzkatechin — grün; Hydrochinon — dunkelrotbraun, blaue Fluoreszenz; Resorcin — lachsfarbe, starke grüngelbe Fluoreszenz; Trikresol — purpurrot; Phloroglucin — weinrot; Thymol — hellblau. Mit *Vanillin* bei 100° wurden folgende Resultate erhalten: Brenzkatechin — dunkelblau bis grün; Hydrochinon — dunkelrotbraun; Resorcin — rot mit schwacher grüner Fluoreszenz; Trikresol — tief purpurrot; Phloroglucin — gelb; Thymol — hellrot. *Cumarin* gab bei 100° mit H_2SO_4 und den obigen Phenolen farblose (Trikresol) bis orangegelbe (Phloroglucin) Verbb. (Public Health and Marine-Hospital Service of the U. S. Hygienic Lab. Bulletin Nr. 26. 31—35. Januar. Washington. Sep. v. Vf.) BONA.

C. Reichard, *Über eine Phenanthrenreaktion.* II. Mitteilung. (Vgl. Pharm. Centr.-H. **46**. 813; C. **1905**. II. 1554.) Löst man Phenanthrenchinon in einer konz., überschüssigen Natriumbisulfitlsg. in der Wärme auf, so erhält man beim Erkalten der Lsg. einen farblosen Kristallbrei, der sich im Laufe einiger Wochen zu $^2/_3$ wieder verflüssigt. Zu gleicher Zeit bildet sich am oberen Rande des Kristallbreies ein rötlicher bis rotbrauner Ring, der sich bald in Grau verfärbt und an Volumen zunimmt, bis schließlich der ganze, noch übrig gebliebene Kristallbrei in eine homogene, grau gefärbte M. übergegangen ist, während die überstehende Fl. sich schön hellgrün gefärbt hat. Entw. von H_2S ist nicht zu bemerken. (Pharm. Centr.-H. **47**. 309—11. 19/4.) DÜSTERBEHN.

H. V. Arny u. **T. M. Pratt**, *Bestimmung von Kasein. Eine vorläufige Untersuchung.* Einfach und nach den bisherigen Erfahrungen zuverlässig ist die Best. des Kaseïns in *Milch* durch Ausfällen mit *Eisenalaun*lsg. Zu 10 ccm Milch gibt man in der Kälte 20 ccm $^1/_{10}$-n. Eisenalaunlsg. (48,1 g im l), läßt die Mischung 15—30 Minuten stehen, filtriert durch einen Wattebausch im Glastrichter u. titriert das Filtrat mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg., um den Verbrauch an Eisenalaun festzustellen. Einzelheiten der Methode müssen im Original nachgelesen werden. (Amer. Journ. Pharm. **78**. 121—28. März 1906. [August 1905.] Cleveland. School of Pharmacy. Pharm. Lab.) LEIMBACH.

Giuseppe Teyxeira u. **Ferruccio Bimbi**, *Noch einmal eine Verfälschung von Pfefferkörnern.* (Vgl. S. 1056.) Diese neu beobachtete Verfälschung besteht darin, daß minderwertiger sogen. Ausschußpfeffer mit mehlartigen und leimartigen Substanzen behufs Gewichtsvermehrung bekleidet ist. Während ein Sack reinen Pfeffers etwa 50 kg wog, zeigte der verfälschte ein Gewicht von etwa 70 kg; 10 echte Pfefferkörner wiegen etwa 0,1 g, der verfälschte dagegen 0,9 g. Letzterer gab bei der Einäscherung in der Platinschale 2,25% Rückstand, echter Pfeffer dagegen ca. 4, Ausschußpfeffer 1,6%. In einer Mischung von gleichen Teilen Glycerin + dest. W. sanken die verdächtigen Pfefferkörner sofort unter; bei Behandlung mit sd. W. trübte sich dieses; durch Prüfung des Rückstandes und der Lsg., sowie u. Mk. ließ sich die Ggw. von Stärkekörnern, Getreide-, Maisschalen und dergl. erkennen. (Boll. Chim. Farm. **45**. 188—89. März 1906 [7/11. 1905.] Perugia. Städt. Chem. Lab.) ROTH-Breslau.

Am. Vozárik, *Zur Methodik der Harnacidimetrie.* Vf. bediente sich bei der Best. der Harnacidität der direkten acidimetrischen Methode mit Phenolphtaleïn als Indikator, im wesentlichen nach der Angabe von NÄGELI (Ztschr. f. physiol. Ch. **30**. 313; C. **1900**. II. 919). Nähere Prüfung dieser Methode ergab, daß die von dem Kalk bedingte Fehlergröße gegenüber den täglichen Schwankungen in der Harnacidität zu vernachlässigen ist und die Unschärfe der Endrk. sich auf ein kleines Maß reduzieren läßt, wenn die Harnprobe mit destilliertem W. verd. und

die Endfarbe gegen die Farbe einer zweiten Harnprobe verglichen wird. Zusätze von Neutralsatzen, wie in den Methoden von FOLLIN und von MORITZ, vermehren die Acidität des Harnes. Nachdem Vf. die verschiedenen Ausführungsformen der Harntitration mit Phenolphtaleïn besprochen hat, untersucht er die möglichen Fehlerquellen bei derselben. Als solche kommen am meisten die Indikatormenge im Zusammenhang mit dem Verdünnungswasser und die Zersetzlichkeit des Harnes in Betracht. Es ist zweckmäſsig, die Harnprobe bis auf helles Weingelb mit destilliertem W. zu verdünnen, den Indikator (1 $^0/_0$ Phenolphtaleïnlsg.) im Verhältnis von 1 ccm Indikator zu 10 ccm unverd. Harn zu nehmen u. die Probe bei dem Titrieren gegen eine zweite, gleich stark verd. und mit gleichviel Indikator versetzte Probe auf die Endfarbe zu vergleichen. Vf. titriert auf ein leichtes, aber deutlich erkennbares Rot als Endfarbe, die nicht gleich wieder zurückgehen darf. Vergleichende Verss. nach den Methoden von NEUBAUER, FREUND-LIEBLEIN, von FREUND und TOEPFER ergaben, daſs der Harnaciditätswert nur eine relative, von der Untersuchungsmethode abhängige Gröſse darstellt. — Bei der Ermittlung der Harnacidität kommt es praktisch nur auf ihre relative Menge, auf die zeitlichen Schwankungen in der Menge der ausgeschiedenen sauren Stoffe an. (PFLÜGERS Arch. **111**. 473—96. 30/3. Graz. Physiol. Inst.) RONA.

Am. Vozárik, *Versuche über den Einfluſs des Nahrungsregimes und der Muskelarbeit auf die Harnacidität.* Die an zwei erwachsenen Männern angestellten Verss. ergaben, daſs, je N-reicher die Nahrung ist, um so saurer wird der Harn. (Best. nach dem Phenolphtaleïnverf. s. vorstehendes Ref.) Vf. fand, daſs die Beziehung eine gesetzmäſsige ist und sich durch eine Gleichung ersten Grades: $y = ax + c$ ausdrücken läſst, wo die Variable y die Harnacidität, die Variable x die N-Substanz bedeutet, a und c je nach dem Individuum wechselnde Konstanten sind. — Die Harnacidität zeigt individuelle Unterschiede, die um so schärfer hervortreten, je N-reicher die Nahrung ist. Die Harnacidität steht auch zu der Phosphorsäure des Harns in gesetzmäſsiger Beziehung, und die Beziehung läſst sich gleichfalls durch eine lineare Gleichung wiedergeben. — Ein Wechsel der Diät wird von charakteristischen Schwankungen der Harnacidität begleitet. Bei dem Übergange von der Pflanzenkost zur Fleischkost steigt die Acidität 5 Tage lang an, um dann wieder mehrere Tage lang abzufallen. Bei dem Übergang von eiweiſsreicher Fleischkost zur eiweiſsarmen Pflanzenkost dagegen kommt es zuerst zu einem 4-tägigen Fallen und dann zum mehrtägigen Ansteigen der Harnacidität. Muskelarbeit bewirkt bei gemischter Kost eine Zunahme (im untersuchten Falle zu 38 $^0/_0$) der Harnacidität. Die Muskelarbeit erwies sich als die indirekte, der vermehrte Stoffumsatz als die direkte Ursache der Aciditätszunahme. (PFLÜGERS Arch. **111**. 497—525. 30/3. Graz. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

H. R. Procter u. **H. G. Bennett**, *Eine Untersuchung der Barium- und Calciumsalze der Gallus-, Protokatechu- und Digallussäure.* Vff. zeigen, daſs die Methode, die PARKER u. PAYNE (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 648; C. **1904**. II. 859) zur Unters. von Tannin u. Gerbstoffmaterialien angegeben haben, in ihrer ursprünglichen Form unbrauchbar ist. Abgesehen von der ungenügenden Arbeitsweise, die vorgeschrieben wird, ist es ein Fehler, eine so kleine Menge Substanz mit einem solchen Überschuſs eines Reagens bestimmen zu wollen, und Molekulargröſse und Löslichkeit der in Frage kommenden Salze sind so wechselnd, daſs man keine Vorschrift ganz allgemeiner Art für ihre Best. geben kann. Der Neutralisationswert von 100 ccm $^1/_{50}$-n. *Gallussäure* mit Baryt unter Luftabschluſs in einem besonderen App. zur Vermeidung der Oxydation ist nahezu 40 und zeigt, daſs alle vier OH-Gruppen mit Ba gesättigt wurden, wenn man einen sehr geringen Überschuſs Baryt (150 ccm S. auf 100 ccm

$^1/_5$-n. Barytwasser) verwendete, bei Wasserbadtemperatur fällte, das Barytwasser allmählich zu dem h. Gemisch A. und S. setzte und 20—30 Minuten weiter erhitzte. Derselbe Neutralisationswert wurde angenähert auch mit $Ca(OH)_2$ erhalten, doch liefs sich hier die Methode nicht sicher genug ausarbeiten, um Fehler, wie sie im Mitausfallen von $Ca(OH)_2$ und in der wechselnden Löslichkeit liegen, ganz auszuschalten.

Protokatechusäure, deren V. in Gerbstoffmaterialien zwar wahrscheinlich, aber keineswegs sicher erwiesen ist, liefert bei Verwendung von Baryt oder Kalk keinen Nd. — *Digallussäure* hatte bei raschem Arbeiten in der Kälte und ohne A. für Baryt und Kalk den Neutralisationswert 50, der sich aber bis ca. 75 erhöhte, wenn man die Temperatur erhöhte und die Dauer der Einw. verlängerte. Zieht man die Ggw. von Verunreinigungen mit in Rechnung, so liegt der wahre Neutralisationswert bei 80, was darauf hinweist, dafs die Digallussäure beim Erhitzen zu zwei Molekülen hydrolysiert wurde. — Weitere Verss. zeigen, dafs Quebrachotannin mit Kalk sowohl als auch mit Baryt in W. l., in W. mit A. weniger l. Verbb. liefert, u. weisen auf unüberwindliche Schwierigkeiten für die PARKER-PAYNEsche Methode hin. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 251—54. 31/3. [26/2.*] Leather Industries Lab., Univ. of Leeds. Yorkshire.) LEIMBACH.

Technische Chemie.

K. Stolzenburg, *Über Rückstandsbildung in Luftkompressoren und Cylindern von Heifsdampfmaschinen.* Im Anschlufs an die Unterss. von HOLDE über die Rückstandsbildung in Schieberkästen von Luftpumpen u. dgl. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **22**. 175; C. **1905**. I. 1283) erörtert Vf. die Frage mehr vom maschinentechnischen Standpunkte aus. Im Luftkompressor wirken auf das Öl die unter hohem Druck stehende Luft und eine nicht allzuhohe Temperatur (200—230°); letztere ist bedeutend höher in der Dampfmaschine mit überhitztem Dampf, aber in den seltensten Fällen überschreitet die Temperatur des Dampfes 350°. Bei einer beobachteten Rückstandsbildung wird man nicht nur das zum Schmieren verwandte Öl als Veranlassung ansehen dürfen, sondern sein Augenmerk auf die Beschaffenheit der angesaugten Luft, ihre Staubfreiheit, die Art der Ansaugung u. Ölzuführung, die Reinheit des Speisewassers, die in diesem vorhandene Luft etc. richten müssen, da diese Faktoren auch bei n. Öl unter gewissen Bedingungen Rückstandsbildung veranlassen können. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 54—55. März und 79—81. April. Hamburg.) ROTH-Breslau.

H. S. Coleman, *Bemerkung zur Reinigung von Ware durch den elektrischen Strom.* Vf. empfiehlt, die Ware in einem eisernen Gefäfs zunächst als Kathode während 5—10 Minuten bei 2,5 Volt und 8 Amp. auf den Quadratfufs mit einem Elektrolyten von h. konz. KOH zu benutzen und dann den Strom umzukehren, so dafs das eiserne Gefäfs zur Kathode wird, jetzt aber den Strom nur 30—40 Sek. wirken zu lassen. Man braucht darauf nur eine Waschung mit k. W. folgen zu lassen. (Chem. News **93**. 167. 12/4.) MEUSSER.

K. Reusch, *Industrie der Mineralsäuren, der Soda und des Chlorkalks.* Bericht über das Jahr 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 326—28. 11/4.) BLOCH.

M. Neumann, *Das Niedenführsche Intensivsystem.* Polemik gegen NIEDENFÜHR (S. 878). Vf. wendet sich hauptsächlich gegen das Zweigloversystem mit dazwischen gebautem Ventilator; da die Gase dabei nur mit einer Temperatur von 70—80° im

den 2. Glover treten, erfüllt der Turm eine seiner Hauptfunktionen, die Konzentration der Hauptmenge der Kammersäure, nicht und bildet auch nur wenig H_2SO_4. Wenn die Temperatur der in den 2. Glover eintretenden Gase auf 130° oder höher gehalten werden könnte, würde der Gloverschwefelsäurebildungsprozefs in alter Weise einsetzen und voraussichtlich auch eine Anreicherung gröfserer Mengen Kammersäure zu ermöglichen sein. (Z. f. angew. Ch. **19**. 474—81. 16/3. [30/1.] Cronberg i. T.) Bloch.

Oskar Simmersbach, *Technische Fortschritte im Hochofenwesen.* Besprechung der Fortschritte, welche die letzten Jahre in Bezug auf Brikettierung feiner Eisenerze, Erzentladung, rationelle Hochofenbegichtung, Neuerungen im Hochofenbau u. -betrieb, Verbesserung des Gebläsewindes, Reinigung der Gichtgase, Vereinfachung des Gebläsehauses und Verwertung der Hochofenschlacke gebracht haben. (Vortrag in Gleiwitz; Stahl u. Eisen **26**. 262—71. 1/3.; 319—29. 15/3.; 389—96. 1/4.; 463 bis 469. 15/4. 1906. [19/11.* 1905.] Düsseldorf.) Bloch.

Bernhard Osann, *Gichtstaub als Ursache der Schachtzerstörung in Hochöfen.* Die Hochofenschächte erleiden in ihrem unteren Teile starke Ausfressungen, die schliefslich zum Ausblasen des Ofens führen (untere Zerstörungszone, Temperatur etwa 1000°). Unbedingt sind Alkalien die Ursache, die zerstörten Steine zeigen einen aufserordentlich gesteigerten Gehalt an Alkaliverbb. Im elektrischen Ofen unter Zuhilfenahme eines selbstschreibenden Chatelierpyrometers ausgeführte Verss., bei welchen CO bei 1030—1050° durch Porzellanröhren geleitet wurde, in denen zuerst die zu verdampfende Alkaliverb. (Cyankalium, Kaliumchlorid, KCN + Natriumchlorid), dann Gichtstaub, dann zwischen Stücken feuerfesten Materials Eisenerzstücke gelegt waren, ergaben, dafs durchweg die Alkaliverbb. vollständig verdampft waren, dafs eine Saigerung u. Verschlackung stattfindet, dafs der Gichtstaub der verschlackenden Wrkg. weniger Widerstand leistet als die Eisenerzstücke. Letztere zeigen starke Reduktionseinwirkungen, das Eisensilikatgerippe ist von anderer chemischer Zus. als der ursprünglich vorhandene Gichtstaub. — Bei 200° war *Cyankalium* verraucht, es zeigt keine Einw.; bei 400° war *Kaliumchlorid* verdampft, es wirkt heftiger ein, bei 600—700° *Natriumchlorid*, das die kräftigste Einw. zeigte. Es müssen also für die Hochöfen diejenigen Steinqualitäten gefunden werden, welche am besten den NaCl-Dämpfen widerstehen. (Stahl u. Eisen **26**. 336 bis 338. 15/3. Clausthal. Eisenhüttenmänn. Lab. der Bergakad.) Bloch.

James Muir, *Über die Überbelastung von Eisen durch Zug und Druck.* Die Unters. bezieht sich auf die Eigenschaften des Eisens, das durch Zug überbelastet und nachher einer Kompression unterworfen wird. Die Überbelastung selbst wirkt härtend; sie erhöht den Widerstand gegen Zug und Druck. Die Einzelheiten der Verss. können im kurzen Referat nicht wiedergegeben werden. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 277—89. 29/3. [25/1.*].) Sackur.

P. Goerens, *Über die Konstitution des Roheisens.* Unter *Roheisen* versteht man diejenigen Legierungen des Eisens, die mehr als 2% C enthalten. Aufserdem finden sich darin noch Fremdkörper, die das Verhalten des C stark beeinflussen. Im geschm. Roheisen ist der C gleichmäfsig verteilt, und man hat es mit einer fl. Lsg. zu tun. Der Sättigungspunkt des geschm. Eisens für C steigt mit der Temperatur an. Unmittelbar nach der Erstarrung bestehen Legierungen mit 0—2% C aus *Martensit* = fester Lsg. von C in Eisen (*Stahl*). Legierungen mit mehr als 2% C (Roheisen) bestehen, a) langsam abgekühlt, aus *Graphit* + *Martensit* (*graues Roheisen*) u., b) rasch abgekühlt, aus *Zementit* (= Eisencarbid, Fe_3C) + *Martensit*

(weifses Roheisen). Das Gefüge des grauen Roheisens unterscheidet sich von dem des Stahls danach nur dadurch, dafs seine M. durch Graphit mechanisch unterbrochen ist. Bei der ferneren Abkühlung treten weitere Veränderungen ein, da der Martensit seine Löslichkeit für C, bezw. Eisencarbid mehr u. mehr vermindert. Bei 710° sinkt sie auf 0,9%, das Eisen verliert plötzlich seine Löslichkeit für C, und bei dieser Temperatur bildet sich aus der noch übrigen festen Lsg. ein feines mechanisches Gemenge aus Zementit u. reinem Eisen (Ferrit), als *Perlit* bezeichnet. An Hand von Lichtbildern zeigt Vf., in welcher Weise diese Vorgänge bei der Erstarrung und Abkühlung für das Gefüge der Legierung mafsgebend sind, und wie sie für praktische Zwecke nutzbar gemacht werden können. Ändert sich die eigentliche Metallmasse nicht, so wird mit wachsendem Graphitgehalt die absolute Festigkeit eines Materials abnehmen. Ein reiner C-Stahl wird seine gröfste Festigkeit bei einem Gehalt von etwa 1% C besitzen, d. h. wenn das mkr. Gefüge fast reiner Perlit ist. Ferner mufs man behufs Erlangung hoher Festigkeit die Graphitmenge möglichst einschränken. Durch längeres Verweilen bei hohen Temperaturen zerlegt sich der Zementit in Ferrit u. *Temperkohle*. Die Form, in der die Temperkohle in der Metallmasse vorkommt, ist weit günstiger in Bezug auf die Festigkeitseigenschaften, als die des Graphits bei grauem Eisen, u. daher ist eine wirkliche Entkohlung, also die Entfernung der ausgeschiedenen Temperkohle, nicht unbedingt erforderlich. Jedenfalls prägt sich die Art der Behandlung des Eisens stets in charakteristischen Gefügeveränderungen aus. (Stahl u. Eisen **26**. 397—400. 1/4. 1906. [18/9.* 1905.] Aachen.) ROTH-Breslau.

A. Rzehulka, *Die Fortschritte im oberschlesischen Zinkhüttenbetriebe*. Der eigentliche Prozefs der Zinkgewinnung, Reduktion des ZnO in Muffeln, Dest. und Kondensation des Zinkdampfes in Vorlagen, hat sich seit Beginn der Verhüttung nicht geändert. Die Fortschritte sind hauptsächlich betriebstechnischer Art und betreffen besonders die Befeuerung und Konstruktion der Öfen, Vervollkommnung der Feuerfestigkeit und Herst. der Muffeln, Kondensationsanlagen zum Auffangen der Metalldämpfe und des Zinkstaubs, Ableitung und Wärmeausnutzung der Verbrennungsprodd. etc. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **54**. 133—37. 17/3. Borsigwerk.) BLOCH.

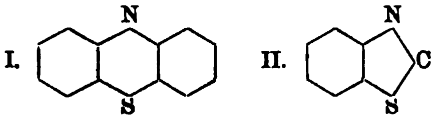
H. Mennicke, *Fortschritte und Neuerungen in der Metallurgie des Zinns, speziell in elektrochemischer Hinsicht, seit dem Jahre 1904*. Die Neuerungen bezogen sich mehr auf die Verarbeitung von Abfällen als auf die Gewinnung des Sn aus Erzen. In erster Linie sind die Sn-Darst. aus Pb-Sn-Legierungen, sowie aus Weifsblech zu nennen. Für beide Probleme sind vom Vf. Neuerungen angegeben worden. Die wichtigeren neueren Verff. werden kritisch besprochen. Für die elektrolytischen Methoden ist zu beachten, dafs das aus saurer Lsg. abgeschiedene Metall Vorzüge vor dem aus basischer Lsg. abgeschiedenen besitzt. Die Entzinnung mittels Chlors scheint günstig zu sein, wenn man unter vermindertem Druck das gesamte gebildete Zinnchlorid absaugt. Arbeitet man in der Kälte und bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, so soll z. B. das Fe des Weifsbleches unangegriffen zurückbleiben. (Z. f. Elektrochem. **12**. 245—54. 30/3.) SACKUR.

K. Andrlik u. **J. Urban**, *Belege für das Übergehen des schädlichen Stickstoffs aus der Rübe in die Säfte, für seine Stabilität während der Saftreinigung und seine Zunahme bei längerer Lagerung der Rübe*. Die Best. des schädlichen N wurde nach der früher (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **29**. 513; C. **1905**. II. 418) beschriebenen Methode bestimmt. Der schädliche N geht quantitativ aus der Rübe in den Prefssaft über. Seine Menge bleibt während der Reinigung dieses Saftes durch Saturation unverändert. Durch längere Lagerung der Rübe steigt ihr Gehalt an schädlichem

N. Nicht nur ihr Zucker nimmt ab, sondern es verschlechtert sich auch das Verhältnis zwischen diesem und dem nicht entfernbaren Nichtzucker. Der schädliche N unterliegt während der Fabrikarbeit sowohl in der Rübe als auch im Diffusionssaft und im Dicksaft bezüglich seiner relativen Menge zum Zuckergehalt nur geringen Änderungen, bei einer Fabrik fand sich 0,652—0,685 schädlicher N auf 100 Tle. Zucker in den frischen Schnitten, 0,72—0,74 im Diffusionssaft, 0,630—0,655 im Dicksaft. Auffallend und noch unerklärt ist der verhältnismäßig hohe Gehalt an schädlichem N im Diffusionssaft. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 282—86. März. Versuchsstation für Zuckerindustrie in Prag.) LEIMBACH.

Ad. Ernest, *Beitrag zur Kenntnis einiger Zellulosen.* Sowohl die Zellulose aus Zuckerrübe als auch jene aus Ramiefaser können unter die sog. Dextrozellulosen eingereiht werden und liefern bei der Hydrolyse Glucose, die Zellulose aus Zuckerrübe 4,1% Sirup, die aus Ramiefaser 14%. Die erste Zellulose humifiziert mehr als die zweite. Ähnlich verhält es sich bei der Verarbeitung des Rohmaterials (Rübenschnittling und Ramie) mit den sog. Pektinsubstanzen. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 279—82. März. Versuchsstat. für Zuckerindustrie in Prag.) LEIMBACH.

P. Friedländer, *Über Schwefelfarbstoffe.* (Vortrag vor dem Frankfurter Bezirksverein d. Ver. deutsch. Chem.) Redner beleuchtet die Geschichte der Schwefelfarbstoffe, die erste Darst. durch CROISSANT u. BRETONNIÈRE (Cachou de Laval), die mächtige Förderung in ihrer technischen Anwendung durch Benutzung von aromatischen Verbb. als Ausgangsmaterial, sowie in der Aufklärung ihrer chem. Konstitution durch Annahme der primären B. von Diphenylaminderivaten, beides vonseiten VIDALS, wodurch die Wege zu ihrer heutigen weitverbreiteten Darst. u. Anwendung — deren technische Vervollkommnung Redner ebenfalls schildert — geebnet waren. Aus Nitrodiphenylaminderivaten resultieren in der Schwefelnatriumschmelze vorzugsweise schwarze, aus Aminooxydiphenylamin- und deren N-Alkyl- und Arylderivaten bei vorsichtiger Schwefelung blaue Schwefelfarbstoffe, dagegen entstehen bei Ggw. m-substituierender, nicht abspaltbarer Gruppen braune bis gelbe Farbstoffe von ganz anderem Habitus als bei blauen u. schwarzen Farbstoffen. — Der Vorgang in der Schwefelschmelze ist wohl so: Zunächst werden in allen Fällen aromatische Merkaptane oder Polymerkaptane (in o-Stellung zu N oder O) auftreten, die leicht in weitere Kondensationsprodd. übergehen, bei Schwefelfarbstoffen aus Diphenylaminderivaten in Verbb. mit Thiodiphenylaminkomplex (Thiazinkomplex) (I.), bei m-substituiertem Ausgangsmaterial, welches durchgängig aliphatische Seitenketten, teils im Benzolkern (CH_3), teils im N der NH_2-Gruppe zur Farbstoffbildung enthalten mufs, zu Thiazolverbb. (II.). Blaue u. schwarze Schwefelfarbstoffe wären danach als *Merkaptane*, resp. *Polymerkaptane von Thiazin-(Thiodiphenylamin-)*, gelbe bis braune als *Merkaptane*, resp. *Polymerkaptane von Thiazolfarbstoffen* aufzufassen. Die unl., hochmolekularen Handelsprodd. entstehen daraus durch O als ihre *Disulfidverbb.* und gehen durch alkal. Reduktionsmittel (Schwefelnatrium, Hydrosulfit etc.) wieder in die in wss. Alkalien ll. Merkaptane über; bei energischerer Reduktion von blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffen entstehen fast farblose Lsgg. der Leukoverbb. der Thiazinfarbstoffe; Sulfite u. Disulfite bilden aus den meisten (Disulfid-)Schwefelfarbstoffen lösliche Thiosulfosäuren.



Für die Eigenschaft der Schwefelfarbstoffe, ungebeizte Baumwolle in schwefelalkal. Bade direkt zu färben, sind offenbar physikalische Ursachen ausschlaggebend, sie steht kaum in Beziehung zur Konstitution. Dagegen ist die Fixierung der

Färbung auf der Faser ein rein chemischer Vorgang, sie beruht auf der Oxydation des Merkaptans zum unl. Disulfid. Für die Nuance scheinen die SH-, resp. SS-Gruppen von untergeordneter Wichtigkeit, der gefärbte Komplex mufs unabhängig von den SH-Gruppen vorhanden sein; blaue und schwarze Farbstoffe sind *Chinonimidfarbstoffe der Thiazingruppe*, gelbe u. braune müssen (vgl. o.) unter die Thiazolfarbstoffe eingereiht werden. Rote Schwefelfarbstoffe können wohl nur durch Einführung von SH in rote Farbstoffe anderer Gruppen, bei Azofarbstoffen durch Anwendung von Amino- oder Oxymerkaptanen als Komponenten erzielt werden. Die praktischen Ergebnisse der darauf gerichteten Bestrebungen waren bisher jedoch gering, sowohl Nuance, als Chlor- und Lichtechtheit liefsen zu wünschen übrig. Dagegen ist der *Thioindigo* (vgl. S. 1498 u. WIRTHER, S. 1353, d. Ref.), in welchem der S cyklisch gebunden ist, sehr haltbar. Er ist von gröfserer Widerstandsfähigkeit gegen Licht und Oxydationsmittel als Indigblau; man kann sogar mit Thioindigo gefärbte Baumwolle durch Erhitzen mit starker Chlorsodalsg. vollständig zerstören, ohne den Farbstoff wesentlich zu alterieren. Der S-haltige Ring des geschwefelten Indigos bildet sich ebenso leicht wie der ringförmige Komplex der Thiazin- u. Thiazolverbb. und anscheinend leichter als der analoge N-haltige Ring der Indol- u. Indigoderivate. Vielleicht existieren S-haltige Analoga der letzteren auch im Tier- und Pflanzenorganismus, Redner denkt vor allem an den *antiken Purpur* der Purpurschnecken, deren farbstofflieferndes Organ gleichzeitig auffallende Mengen organischer S-Verbb. produziert. (Z. f. angew. Ch. **19**. 615—19. 6/4. [20/3.*].)
BLOCH.

Raimund Kunz, *Über das Grünmalzwaschen.* Nach den Unterss. des Vfs. wird durch 15 Minuten langes Behandeln des Grünmalzes mit W. von 55° (Patent SOMLÓ) zwar eine geringe Verminderung der nach EFFRONT bestimmten diastatischen Kraft von 9,6 auf 9,1 bewirkt, dagegen das Zerstörungsvermögen (WICHMANNsche Trübungsprobe) sehr erheblich herabgesetzt, was bei W. von 31° nicht der Fall war. Soll daher durch das Waschen ein möglichst reines Malz und eine reine Maische ohne zu hohe Sterilisiertemperatur erzielt werden, so wird man ein W. von 55° anzuwenden haben, worauf das W. nach 15 Minuten langer Einw. abzulassen ist, und die gel. oder getöteten Bakterien durch k. Brunnenwasser von unten nach oben wegzuschwemmen sind. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 50—51. 15/2.)
MACH.

A. Messerschmitt, *Die Ursache der Zerstörungen an trockenen Gasmessern.* Die in den letzten Jahren an trockenen Gasmessern vielfach beobachteten Störungen sind von interessierter Seite auf die Benzolcarburation, die Autocarburation, die Luftzuführung zur Entlastung der Reiniger und endlich auf die zur Vermeidung von Naphtalinverstopfungen eingeführte Xylol- und Alkoholverdampfung zurückgeführt worden. Vf. erbringt den Nachweis, dafs alle diese Punkte als Ursachen für die beobachteten Störungen nicht in Frage kommen können. Nach seiner Meinung liegt die Hauptursache überhaupt nicht in der Qualität des Gases, sondern vielmehr in der Natur des *Imprägniermittels* der in den Gasmessern verwendeten Stoffmembranen. Vf. hält die Verwendung von imprägnierten Stoffmembranen für verwerflich und schlägt die Rückkehr zu den alten Ledermembranen vor, bei deren Verwendung niemals derartige Störungen beobachtet worden sein sollen. (J. f. Gasbel. **49**. 235—39. 17/3. Frankfurt a/M.) HÖNIGSBERGER.

M. M. Richter, *Über die Ursache und Verhütung der Explosionen in der Aluminiumbronzeindustrie.* Explosionen in Aluminiumbronzebetrieben haben nur in Steig- und Poliermühlen stattgefunden. Sie wurden bisher nach H. STOCKMEIER (Jahresber. **1904**. des bayr. Gewerbemuseums, Nürnberg) auf Knallgas- u. Staubexplosionen, der zündende Funke auf Stofs, Schlag oder Reibung zurückgeführt.

Verss. des Vfs. und künstlich herbeigeführte Explosionen haben gezeigt, daſs in der Tat Luft und *Aluminiumstaub*, in richtigem Verhältnis gemischt (d. h. eher etwas weniger als zuviel Staub), explodieren. Die Zündung ist jedoch auf Reibungselektrizität zurückzuführen, nämlich auf die Funkenbildung beim Ausgleich der in den Schweinsborsten der Bürsten aufgesammelten positiven Elektrizität mit der negativen Erdelektrizität. Die Explosionen sind am häufigsten im Frühjahr, selten im Sommer, häufiger wieder in der kalten Jahreszeit. Zu ihrer Verhütung schlägt Vf. vor, die elektrischen Erregungen zu verhindern, indem die Bürsten in den Steigmühlen durch Drahtbürsten aus Aluminium ersetzt, die — mit den Maschinenteilen, z. B. der Welle leitend verbundenen — Bürsten der Poliermühlen aber mit elastischem Draht durchschossen, mit Kupferdraht gebunden und mit *Schwefelsäure* imprägniert werden. Letztere wird nämlich aus sehr verd. Lsg. von *Wolle*, *Haaren* oder *Borsten* in gröſserer Menge aufgenommen u. dauernd festgehalten (bis $3^1/_2$ % H_2SO_4 vom Eigengewicht). Sie wird durch Waschen mit W. aus den Borsten nicht entfernt, gibt die einmal aus der Luft aufgenommen Feuchtigkeit nur sehr schwer wieder ab, verleiht der Bürste also dauernde Ableitefähigkeit für Elektrizität und ist dabei weder den Borsten, noch der Bronze schädlich. (Chem.-Ztg. **30**. 324 bis 326. 11/4. Karlsruhe.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 169186 vom 9/7. 1903. [11/4. 1906].

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Alkalisalzen organischer Säuren aus den entsprechenden Säurenitrilen und Säureamiden.* Die zu verseifenden *Säurenitrile* oder *Säureamide* werden in Ggw. von W. der gleichzeitigen Einw. von *Calciumhydroxyd* und einem solchen Alkalisalz ausgesetzt, dessen S. befähigt ist, mit Kalk ein in neutraler oder alkal. Lsg. wl. Salz zu bilden. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Herst. des Kalium- und des Natriumsalzes von *Phenylglycin* aus *Phenylaminoacetonitril* durch Kochen mit W., Calciumhydroxyd und Pottasche, bezw. Soda, ferner von *Natriumacetat* aus *Acetamid*, W., Kalkbrei und Soda. Erwähnt ist auch die Verseifung von *Benzonitril*, *Benzamid* und *Acetonitril*, sowie die Verwendung von Oxalaten an Stelle der Carbonate.

Kl. 12o. Nr. 169356 vom 29/4. 1903. [14/4. 1906].

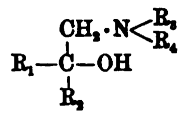
Société anonyme de la Thyoléine, Vernier-Genève, *Verfahren zur Gewinnung der Sulfosäuren und Sulfone, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf chemisch gebundenen Schwefel enthaltende Mineralöle entstehen.* Das Verf. zur Gewinnung der *Sulfosäuren* und *Sulfone*, welche durch Einw. von Schwefelsäure auf chemisch gebundenen Schwefel enthaltende *Mineralöle* entstehen, aus dem durch Aussalzen des rohen Sulfonierungsprod. gewonnenen Gemisch mit der wss. Lsg. von Schwefelsäure, Salzsäure und Salzen ist dadurch gekennzeichnet, daſs man das erwähnte Gemisch ohne vorherige Neutralisation mit Äthern oder aromatischen KW-stoffen behandelt, die entstehenden Schichten voneinander trennt und das verwendete Lösungsmittel eventuell nach dem Neutralisieren der Sulfosäuren abdestilliert. Die so gewonnenen Prodd. zeichnen sich durch groſse Löslichkeit aus; sie sollen zu therapeutischen Zwecken verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 169730 vom 6/3. 1903. [19/4. 1906].

Max Hamel, Grünau (Mark), *Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten.* Man kann eine höchst konz. *Ameisensäure* direkt in einmaliger Dest. aus Formiaten gewinnen, ohne dafs irgend welche Zerss. anderer Art zu befürchten sind, wenn man das Formiat der Einw. konz. Schwefelsäure aussetzt, nachdem es in einer Fl. gelöst wurde, welche bei der Dest. die Ameisensäure nicht verdünnt. Als ein solches Lösungsmittel kommt in erster Linie konz. Ameisensäure selbst in Betracht.

Kl. 12q. Nr. 169746 vom 8/10. 1903. [24/3. 1906].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen.* Das Verf. bezweckt die Darst. von Aminoalkoholen (Alkaminen), welche eine tertiäre Alkoholgruppe und eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthalten, und welche durch einfache Acydilierung (z. B. Benzoylieren) *analgesierende* (örtlich *anästhesierende*) Mittel, die ebenso stark, jedoch weniger toxisch (giftig) wirken, als Cocain u. in Form ihrer Chlorhydrate ll. und leicht sterilisierbar sind, ergeben. Zur Darst. dieser Alkamine (Aminoalkohole, bezw. Aminocarbinole) der



nebenstehenden Struktur, worin R_1 = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; R_2 dsgl.; R_3 = Alkyl; R_4 = Alkyl oder Wasserstoff bedeutet, läfst man Dimethylamin oder ein anderes beliebiges sekundäres oder primäres Amin auf die entsprechenden Halogenhydrine einwirken, und zwar nach der allgemeinen Methode zur Erzeugung von Alkaminen. Die Halogenhydrine können leicht nach der GRIGNARDschen Methode, die von TIFFENEAU für das Chloraceton, sowie die Ester der Chloressigsäure angewendet wurde, gewonnen werden (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 775; C. **1902**. I. 1092). So geschieht die Darst. des *Methylchlormethylisoamylcarbinols*, $(CH_3)_2—C_3H_6\cdot CH_2Cl\cdot CH_3\cdot C\cdot OH$, wie folgt: Einer wasserfreien äth. Lsg. eines Äquivalentes *Isoamylmagnesiumbromids* wird ein Äquivalent Chloraceton, welches zuvor in derselben Gewichtsmenge wasserfreien Ä. aufgelöst wurde, unter gleichzeitigem Abkühlen auf 20° und stetigem Rühren tropfenweise zugefügt. Nachdem dieser Zusatz beendet ist, überläfst man das Ganze 24 Stdn. lang sich selbst und zers. das Einwirkungsprod. mit Eis, sowie verd. Schwefelsäure. Die an der Oberfläche schwimmende äth. Lsg. wird abgezogen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Ä. abdestilliert. Schliefslich wird die übrig bleibende M. fraktioniert. Der bei 96—98° unter 23 mm Druck sd. Anteil stellt das neue Halogenhydrin dar.

In analoger Weise werden erhalten das *Methylchlormethylpropylcarbinol*, $C_3H_7\cdot CH_2Cl\cdot CH_3\cdot C\cdot OH$, Kp_{22}. 75°; das *Chlormethyldiäthylcarbinol*, $(C_2H_5)_2\cdot CH_2Cl\cdot C\cdot OH$, Kp_{35}. 88°; das *Methylchlormethylisobutylcarbinol*, $(CH_3)_2—C_2H_3\cdot CH_2Cl\cdot CH_3\cdot C\cdot OH$, Kp_{25}. 85°; das *Methylchlormethylbenzylcarbinol*, $C_7H_7\cdot CH_2Cl\cdot CH_3\cdot C\cdot OH$, Kp_{33}. 155°. Drei andere, ebenfalls zur Verwendung kommende Halogenhydrine sind die drei von TIFFENEAU (a. a. O.) schon beschriebenen, u. zwar *Chlortrimethylcarbinol*, das *Methylchlormethyläthylcarbinol* und das *Methylchlormethylphenylcarbinol*.

Um aus den Halogenhydrinen die entsprechenden Alkamine darzustellen, genügt es, erstere mit Monomethylamin, Dimethylamin oder irgend einer anderen primären oder sekundären Base in Ggw. von Bzl. oder A. als Lösungsmittel zu erhitzen. Auf diese Weise wird aus dem *Chlormethyldiäthylcarbinol* (Kp_{35}. 88°) und *Dimethylamin* das *Dimethylaminomethyldiäthylcarbinol*, $(C_2H_5)_2\cdot CH_2—N(CH_3)_2\cdot C\cdot OH$, als fast gänzlich farblose Fl. (Kp_{28}. 76—79°) von schwachem Geruch, die in W. sll. ist und schwer kristallisierbare Salze ergibt, erhalten. Charakteristisch ist die Chlorwasserstoffverb. (Chlorhydrat) des benzoylierten Derivats, die aus A. in wunderschönen und glänzenden Täfelchen, F. 189°, auskristallisiert.

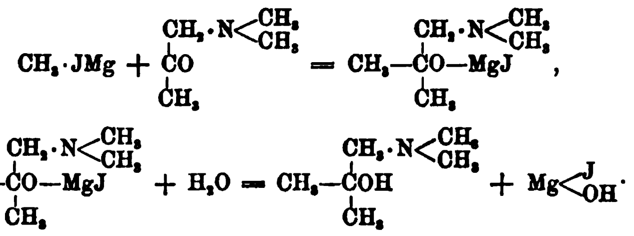
Dimethylaminotrimethylcarbinol, $(CH_3)_2 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot C \cdot OH$, aus dem *Chlortrimethylcarbinol* (KRASSOUSKY, Journ. soc. physico-chim. russe [2] 32. 84 u. TIFFENEAU, a. a. O.), Kp. 127—129°, und Dimethylamin; Fl., Kp_{48}. 60°, sonst wie die vorstehende Base. Die Chlorwasserstoffverb. ihres benzoylierten Abkömmlings kristallisiert aus alkoh. Lsgg. in großen Würfeln (F. 202°) aus, die an der Luft auswittern.

Dimethylaminodimethyläthylcarbinol aus Dimethylamin u. dem *Methylchlormethyläthylcarbinol*, Kp. 150°, TIFFENEAU, a. a. O., Fl., Kp_{23}. 57°, fast gänzlich farblos, in allen Lösungsmitteln sll. und in k. W. leichter als in w. l. Die Mehrzahl ihrer Salze sind schwer kristallisierbar. Das Platinsalz ist in W. sll., das Goldsalz kristallisiert in leicht zersetzlichen Blättchen, die in W. swl. sind. Die Chlorwasserstoffverb. des benzoylierten Abkömmlings kristallisiert in sehr kleinen Kristallen aus gesättigten Lsgg. in absolutem Äthylalkohol, F. 175°. — *Dimethylaminodimethylpropylcarbinol*, $(CH_3)_2—C_2H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot C \cdot HO$, aus dem Methylchlormethylpropylcarbinol (Kp_{28}. 75°); Fl., Kp_{35}. 78°, in W. sll; ferner sind ihre Salze unkristallisierbar. Das Chlorhydrat des benzoylierten Abkömmlings kristallisiert in feinen, in W. u. A. sll. Nadeln (F. 146°), die durch Ä. aus der alkoh. Lsg. gefällt werden. Dieser Körper ist hygroskopisch. — *Dimethylaminodimethylisobutylcarbinol*, $C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot C \cdot OH$; aus dem *Methylchlormethylisobutylcarbinol*, Kp_{25}. 85°; Fl., Kp_{24}. 82°; das Chlorhydrat des benzoylierten Abkömmlings, F. 134°, ll. in A. und in W., unl. in Ä.

Dimethylaminodimethylisoamylcarbinol aus dem Methylchlormethylisoamylcarbinol; Fl. Kp_{24}. 98—99°, von starkem Geruch, in W. wl., färbt sich sehr bald unter dem Einfluß der Luft, das Chlorhydrat seines benzoylierten Abkömmlings kristallisiert aus Ä.-A. in wunderschönen, seidenähnlichen Nadeln, sll. in A., swl in Ä., F. 138°. — *Methylaminodimethylphenylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2—N(CH_3 \cdot H) \cdot C \cdot OH$, aus *Methylamin* und dem *Methylchlor*-, bezw. *Methyljodmethylphenylcarbinol* (TIFFENEAU); Fl. Kp_{31}. 135—138°, swl. in k. W., fast ganz unl. in sd. W. Das aus Aceton gefällte Chlorhydrat hat die Gestalt von feinen Blättchen, F. 153°, das Dibenzoylderivat kristallisiert aus PAe. in wunderschönen oktaedrischen, glänzenden u. harten Kristallen, F. 122°. Ersetzt man in dem vorigen Beispiel das Methylamin durch Dimethylamin, so erhält man das *Dimethylaminodimethylphenylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot C \cdot OH$, Kp_{22}. 135—136°, das Chlorhydrat kristallisiert aus Aceton in Blättchen, F. 159—160°, das Chlorhydrat des Benzoylabkömmlings ist in A. und in W. swl., dagegen sll. in warmem Methylalkohol und kristallisiert aus diesem nach dem Abkühlen in schönen, glänzenden Täfelchen, F. 205—206°. Setzt man an Stelle des Dimethylamis das *Diäthylamin*, so erhält man das *Diäthylaminodimethylphenylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2—N(C_2H_5)_2 \cdot C \cdot OH$, dicke Fl., Kp_{24}. 147—149°; die Salze sind sehr wenig kristallisierbar, das Chlorhydrat des benzoylierten Abkömmlings ist sirupös. — *Dimethylaminodimethylbenzylcarbinol*, $C_7H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot C \cdot OH$, Kp_{24}. 144°, aus dem Chlorhydrin, welches erhalten wird, indem man *Benzylmagnesiumchlorid* auf *Chloraceton* einwirken läßt, Fl., Kp_{25}. 155°. Das Chlorhydrat des Benzoylabkömmlinges kristallisiert aus absol. A. in sehr feinen Nadeln u. aus Methylalkohol in wunderschönen, durchsichtigen und harten Prismen, F. 195°. An Stelle der Chlorhydrine können auch die *Brom*- und *Jodhydrine* verwendet werden; bei Anwendung der letzteren ist ein Erhitzen des Reaktionsgemisches nicht erforderlich; das *Bromdimethylisoamylcarbinol*, $(CH_3)_2—C_3H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br \cdot C \cdot OH$, Kp_{27}. 130°, wird erhalten, wenn man das entsprechende Äthylenoxyd, welches bei Einw. von Ätzkali auf das oben beschriebene Chlordimethylisoamylcarbinol entsteht, mit Äthylmagnesiumbromid behandelt. Diese Rk. ist identisch mit derjenigen, nach welcher das Bromhydrin des Glykols erhalten wird, wenn man vom Äthylenoxyd ausgeht. (BLAISE, C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 551.)

Kl. 12q. Nr. 169819 vom 8/10. 1903. [2/4. 1906].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen.* Die vorstehend beschriebenen Aminoalkohole (Aminocarbinole) lassen sich nun auch erhalten, wenn man nach Analogie der GRIGNARDschen Rk. magnesiumorganische Verbb. der Formel R·Mg·X (R = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl, X = Halogen) auf *Aminoacetone* oder *Ester von Aminosäuren*, mit tertiärer Aminogruppe, einwirken läfst. Die Rk. verläuft etwa im Sinne folgender Gleichungen:



Die magnesiumorganischen Verbb. werden erhalten, indem man Magnesium in Halogenalkyl unter Beigabe von Äther auflöst; dieselben werden sodann mit den Aminoacetonen (*Dimethyl- oder Diäthyl- oder Methyläthylaceton*) in Rk. gebracht und das Reaktionsprodukt mit Mineralsäuren unter Beigabe von Eis zersetzt.

Bibliographie.

Arndt, K., Grundbegriffe der höheren Mathematik für Chemiker. Berlin 1905. 8. 60 SS. mit 11 Figuren. kart. Mark 1,50.

Astruc, H., Le Vinaigre. Paris 1905. 8. 163 pg. av. 16 figures. Mark 2.

Beebe, S. P., and **Buxton, R. H.**, Outlines of Physiological Chemistry. London 1905. 8. cloth. Mark 6,70.

Blas, C., Traité de Chimie analytique. 3. édition, revue et corrigée. Volume I: Analyse par la voie sèche ou au chalumeau comprenant les méthodes qualitative, quantitative, de prospection et de Bunsen. Louvain 1905. 8. VIII et 210 pg. av. figures. toile. Mark 6.

Blount, B., and **Bloxam, A.**, Chemistry for Engineers and Manufacturers. Practical textbook. Volume II: Chemistry of manufacturing processes. 2. edition. London 1905. 8. 530 pg. with figures. cloth. Mark 16,50.

Vol. I (Chemistry of engineering, building and metallurgy). 1. edition. 1900. 254 pg. with fig. cloth. Mark 11.

Bunge, G. v., Lehrbuch der Physiologie des Menschen. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. 2 Bände. Leipzig 1905. gr. 8. 442 u. 680 SS. mit 2 kolorierten Tafeln und 79 Figuren. Mark 28.

Cloud, M., Guide to the chemical Analysis of Water and the sanitary Analysis of Water. Kansas City 1905. 8. 44 pg. cloth. Mark 2,50.

Danneel, H., Elektrochemie. Teil 1: Theoretische Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Leipzig 1905. 12. 197 SS. mit 18 Figuren. Leinenband. Mark 0,80.

Deerr, N., Sugar and Sugar Cane. Elementary treatise on the Agriculture of the Sugar Cane and on the Manufacture of Cane Sugar. Altrincham 1905. 8. XXVII and 395 pg. with 11 plates (9 coloured) and 107 figures. cloth. Mark 8,50.

Formánek, J., Die qualitative Spektralanalyse anorganischer u. organischer Körper. 2., vermehrte Auflage. Berlin 1905. gr. 8. XI u. 333 SS. mit 6 Tafeln und 92 Figuren. Mark 12.

Frick, J., Physikalische Technik oder Anleitung zu Experimentalvorträgen sowie zur Selbstherstellung einfacher Demonstrationsapparate. 7., vollkommen umgearbeitete u. stark vermehrte Auflage. (2 Bände.) Band I. Abteilung 2. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. XX u. 631—1631 mit 1905 Figuren. Mark 24.

Band I, jetzt vollständig, 1651 SS. mit 1 Bildnis und 3908 Fig. Mark 40.

Grosse, W., Ionen und Elektronen. Kurze Darstellung der Entwicklung und Begründung neuerer Anschauungen, insbesondere der Ionentheorie. Leipzig 1905. 8. 94 SS. Mark 2,25.

Guillet, L., Les Aciers spéciaux. Volume II: Aciers au chrome, au tungstène, au molybdène, à l'étain, au titane, au vanadium, à l'aluminium, au cobalt. Paris 1905. 4. 134 pg. av. figures. Mark 9.

L'ouvrage complet, 2 volumes, 1904—1905, 100 et 134 pg. av. fig. Mark 18.

Handbuch der anorganischen Chemie. Unter Mitwirkung von Ahrens, Dawson, Koppel, Miolati u. a. herausgegeben von **R. Abegg**. (In 4 Bänden.) Band II. Abteilung 2: Die Elemente der 2. Gruppe des periodischen Systems (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra; Zn, Cd, Hg) bearbeitet von **Abegg, Brauner, Dawson, Drucker** und **Sackur**. Leipzig 1905. gr. 8. IX u. 700 SS. mit Figuren. Subskriptionspreis Mark 22. Einzelpreis Mark 24.

Handbuch der Physik. Unter Mitwirkung von R. Abegg, P. Drude, R. Exner, H. Kayser u. a. herausgegeben von **A. Winkelmann**. 2. Auflage (6 Bände). Band V: Elektrizität u. Magnetismus. Teil 2. 1. Hälfte. Leipzig 1905. gr. 8. VIII und 515 SS. mit 215 Figuren. Mark 16.

Bisher erschien: Band IV: Elektrizität und Magnetismus, Teil 1. 1905. 1028 SS. mit 282 Fig. Mark 32. — Band VI (Optik). 1. Hälfte. 1904. 440 SS. mit 170 Fig. Mark 14. — Band I wird enthalten: Allgemeine Physik; Band II: Akustik; Band III: Wärme.

Heymans, G., Die Gesetze und Elemente des wissenschaftlichen Denkens. Ein Lehrbuch der Erkenntnistheorie in Grundzügen. 2., verbesserte Auflage. Leipzig 1905. gr. 8. X und 421 SS. Mark 11.

Hirsch, M., Die Luftpumpen. Projektierung, Berechnung und Untersuchung der Kompressoren und Vakuumpumpen. 2 Bände. Hannover 1905. Lex. 8. 103 u. 67 SS. mit 189 Figuren. Mark 8.

Höhnel, F. v., Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe. Lehr- und Handbuch der mikroskopischen Untersuchung der Faserstoffe, Gewebe u. Papiere. 2. Auflage. Wien 1905. gr. 8. VIII und 248 SS. mit 94 Figuren. Mark 6.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von **R. Meyer**. Jahrgang 14. 1904. Braunschweig 1905. gr. 8. XII und 589 SS. Mark 14.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **G. Bodländer** u. **W. Kerp**. Für 1899. Heft 10. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. 2621—2888 und 71—89. Mark 12.

Jahrg. 1899, jetzt vollständig, 2977 SS. Mark 102.

Journal of Biological Chemistry, edited by **J. J. Abel** and **C. A. Herter**. Volume I. No. 1. New-York, Oktober 1905. 8. pg. 1—130. Subscription-price for the complete volume (about 6 nrs.) Mark 16.

Key, A. C., Primer of Explosives. London 1905. 12. 108 pg. cloth. Mark 1,20.

Krause, R., Kurzer Leitfaden der Elektrotechnik für Unterricht u. Praxis. Berlin 1905. 8. VIII und 179 SS. mit 180 Figuren. Leinenband. Mark 4.

Krische, P., Untersuchung u. Begutachtung von Düngemitteln, Futtermitteln, Saatwaren u. Bodenproben nach den offiziellen Methoden des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche. Einführung in das agrikulturchemische Kontrollwesen. Berlin 1906. gr. 8. XVI und 255 SS. mit 5 Figuren. Leinenband. Mark 9.

Lauterbach, F., Geschichte der in Deutschland bei der Färberei angewandten Farbstoffe, mit besonderer Berücksichtigung des mittelalterlichen Waidbaues. Leipzig 1905. gr. 8. V und 113 SS. Mark 3,20.

Levat, D., L'Industrie aurifère. Recherches, exploitation, traitement etc. Paris 1905. gr. in-8. 920 pg. av. planches et 253 figures. Mark 25.

Mayer, A., Lehrbuch der Agrikulturchemie in Vorlesungen. 6., neubearbeitete Auflage. (3 Bände in 4 Teilen.) Band I u. II (2 Teile): Ernährung der grünen Gewächse; Bodenkunde und Düngerlehre. Heidelberg 1905. gr. 8. 463, 173 und 271 SS. mit Abbildungen. Leinenband. Mark 23,40.

Meyer, G. F., Zur Geschichte der Zuckerfabrikation (25 Jahre ohne Knochenkohle.) Braunschweig 1905. gr. 8. VIII und 118 SS. mit 35 Abbildungen. Mark 3.

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 10., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Herausgegeben von **L. Pfaundler**, unter Mitwirkung von O. Lummer, J. M. Pernter, A. Nippoldt u. a. (4 Bände.) Band I: Mechanik und Akustik von L. Pfaundler. Abteilung 1. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. XIV und 1—544 mit 593 Figuren. Mark 7.

Petroleum. Zeitschrift für die gesamten Interessen der Petroleumindustrie u. des Petroleumhandels. Herausgeber: **P. Schwarz.** Berlin. Lex. 8. mit Abbildungen. — Jahrgang I: Oktober 1905—September 1906 (24 Nrn.). Mark 24.

Rauter, G., Die Betriebsmittel der chemischen Technik. Unter Mitwirkung von H. Schwanecke. Hannover 1905. gr. 8. mit 617 Abbildungen. Mark 13.

Righi, A., Die moderne Theorie der physikalischen Erscheinungen. (Radioaktivität, Ionen, Elektronen.) Übersetzt von B. Dessau. Leipzig 1905. 8. V u. 172 SS. mit 17 Figuren. kart. Mark 2,80.

Rinne, F., Praktische Gesteinskunde. 2., durchgearbeitete und erweiterte Auflage. Hannover 1905. gr. 8. IX u. 285 SS. mit 3 Tafeln u. 319 Figuren Mark 11.

Rizzatti, F., Dalla Pietra filosofale al Radio. Con appendice bibliografico. Torino 1905. 12°. XII e 283 pg. Mark 3.

Sackur, O., Beiträge zur Kenntnis der Metalllegierungen. Breslau 1905. gr. 8. 67 SS.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. Band X: Heft 5—7: **Margosches, B. M.**, Der Tetrakohlenstoff. Stuttgart 1905. gr. 8. 116 SS. Mark 3,60.

Viktorin, H., Die Meeresprodukte. Darstellung ihrer Gewinnung, Aufbereitung u. chemisch-technischen Verwertung, nebst der Gewinnung des Seesalzes. Wien 1905. 8. 480 SS. mit 59 Abbildungen. Mark 6.

West, T. D., Metallurgy of Cast Iron. Complete exposition of the processes involved in its treatment. 9. edition. Cleveland, Oh., 1905. 8. XX and 627 pg. with plates and figures. cloth. Mark 15.

Schlufs der Redaktion: den 23. April 1906.

Klasse:

39b. E. 8876. **Plastische Masse**, Verfahren zur Herstellung einer in neutralen, sauren oder alkalischen Flüssigkeiten unlöslichen — aus Kasein durch Behandlung mit Säuren. Eborit Gesellschaft m. b. H., Berlin. 15./12. 1902.

40c. L. 20808. **Silber und Zinn**, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von — aus Erzen, Erzeugnissen der Metallurgie und Metalltechnik, Nebenprodukten und Abfällen der Industrie etc. Carl Luckow, Köln. 23./11. 1904.

46d. R. 21586. **Brennstoffe**, Verfahren, flüssige — zündungs- und stoßkräftiger zu machen. Dr. Carl Roth, Frankfurt a. M. 4./9. 1905.

57b. G. 18996. **Gelatineschichten u. dgl.**, Verfahren zum farbigen Bedrucken von auf entsprechender Unterlage befindlichen —. Paul Glaser, Leipzig. 12./10. 1903.

57b. St. 9745. **Dreifarbenphotographie**, Übereinanderliegende Negativschichten für gleichzeitige — vermittels eines Objektivs. Dr. Franz Stolze, Charlottenburg. 30./8. 1905.

78c. W. 23024. **Knallquecksilberzündsätze**, Verfahren zur Herstellung von —. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff A.-G. Berlin. 24./11. 1904.

80b. St. 9871. **Speckstein**, Verfahren zur Herst. einer für Brennerteile geeigneten Masse aus gepulvertem —. Jean Stadelmann & Co., Nürnberg. 6./11. 1905.

85c. H. 31516. **Abwässer**, Verfahren zum Filtrieren von — unter Benutzung von pflanzlichen Stoffen als Filtriermaterial. Otto Heinrichs, Berlin. 16./10. 1903.

30. April 1906.

6b. P. 16725. **Spiritus**, Einrichtung zur Abscheidung des Vor- und Nachlaufs bei der periodischen und kontinuierlichen Destillation und Rektifikation von —; Zus. z. Pat. 165148. Otto Pampe, Halle a. S. 19./8. 1904.

12i. P. 16078. **Luft**, Verfahren zur Erzeugung eines sauerstoffreichen Sauerstoff-Stickstoffgemisches einerseits und eines sauerstoffarmen Stickstoff-Sauerstoffgemisches anderseits aus atmosphärischer —. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W. 9./5. 1904.

17a. P. 17245. **Kühl-Verfahren** und Vorrichtung unter Benutzung der bei der Expansion von Gasen auftretenden Kälte. Waldemar Petit, Berlin. 12./5. 1905.

21h. P. 17055. **Elektrode** für elektrische Öfen. Edgar Firld Price, George Emerson Cox und James Gilbert Marshall, Niagara Falls, V. St. A. 21./3. 1905.

22a. C. 13728. **Polyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 19./6. 1905.

22a. F. 20472. **Monoazofarbstoff**, Verfahren z. Darstellung eines gelben —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 8./8. 1905.

22a. K. 27963. **o-Oxyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 30./8. 1904.

22a. K. 29300. **o-Oxymonoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 3./4. 1905.

26c. B. 40455. **Leuchtgas**, Verfahren zur Herstellung eines hochwertigen versandfähigen — aus Destillationsgasen durch starke Kompression unter Wasserkühlung. Hermann Blau, Augsburg. 8./7. 1905.

29b. T. 9854. **Käsestoff**, Verfahren zur Herstellung von Fäden, Platten usw. aus —. Dr. H. Timpe, Berlin. 26./8. 1904.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt" sowie für die „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft" sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin S. W. 12, Koch-Strasse 3

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in Wien IX, Hoerlgasse 5 (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Die Bearbeitung des Glases
auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studirende,

welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen

von

D. Djakonow und W. Lermantoff.

1895. XIII und 154 Seiten. Oktav, mit 80 Abbildungen.

Preis 4 Mark.

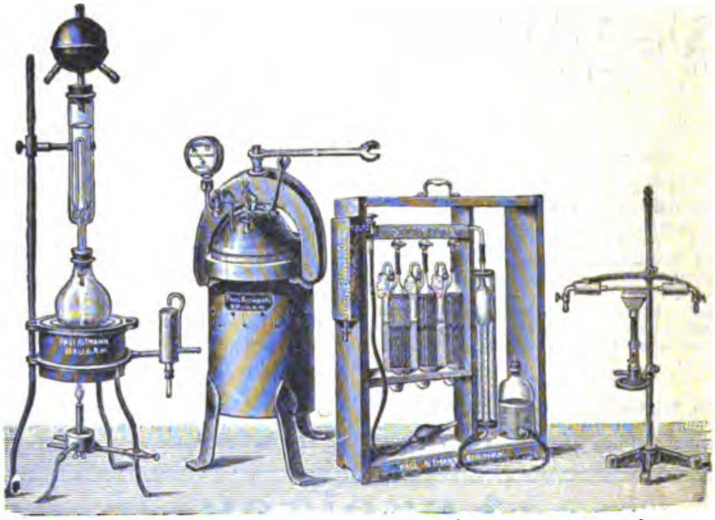
Diese gründliche Anleitung zum Glasblasen, deren Vorzug darin besteht, dass die gediegenste akademische Bildung mit langjähriger Übung und reicher Erfahrung zusammentrifft, ist allen Laboratorien zur Anschaffung bestens zu empfehlen.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei



[83]

═══ *Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.* ═══

Carl Postranecky, Dresden-Löbtau.

Apparate- und Maschinenbauanstalt, Kupferschmiede – Kesselschmiede.

——— **Apparate** ——— [105]

für die chemische Gross- und Klein-Industrie.



Extraktions-Apparate für Laugen,

fast ohne Lösungsmittelverlust arbeitend,

D. R.-Pat. a.

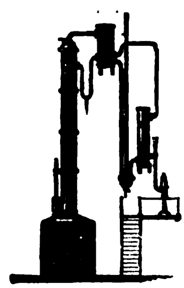
Vakuum-Apparate

Verdampf-Apparate

Extrakteure für alle Zwecke

Rektifizier-Apparate

Dampf-Kochkessel aller Art etc. etc.



Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[68] **BERLIN SW. 19,** Leipzigerstr. 56.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und Warenzeichen im In- u. Auslande. Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

Platin-Ankauf.

Platinabfälle, Crapons u. s. w.

r. GM. 2,70, sofortige Kasse.

H. Mittrup,

[94] Düsseldorf, Kaiser Wilhelmstr. 27.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 20. S. 1589—1640.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 1. 16. Mai.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Physiologische Chemie.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Agrikulturchemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

MAR 23 1906

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 20. 16. Mai.

Apparate.

Heinrich Göckel, *Zur Behandlung der Meſsgeräte auf dem VI. Internationalen Kongreſs für angewandte Chemie zu Rom 1906.* Dieser Vortrag (vor dem Berliner Bezirksverein deutscher Chemiker) enthält folgende allgemein interessierenden Vorschläge zur Abänderung einiger Punkte des Entwurfes der „Kommission III der Internationalen Analysenkommission zu Vorschriften für chemische Meſsgeräte, Geräte, für Gasanalyse und Aräometer". Redner warnt vor der Bestimmung, „Geräte mit Ausfluſsöffnung läſst man in senkrechter Stellung frei auslaufen und streicht nach beendetem Ausfluſs die Ablaufspitze an benetzter Fläche ab". Er macht folgende Vorschläge: *Büretten* sind mit einer Wartezeit von 5 Minuten zu justieren und zu prüfen. Die Wartezeit hat nach Beendigung der Titrierung zu beginnen. Ausfluſszeiten sind zweckwidrig. — Für Fehlergrenzen ist festzusetzen: Es sind *Teilungen* von $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{50}$ und $^1/_{100}$ zulässig. Die kleinsten Teilstriche müssen mindestens 1 ccm voneinander entfernt sein. Die Fehlergrenzen dürfen bei Flüssigkeitsentnahme von über der Hälfte des Gesamtinhaltes höchstens die Hälfte des kleinsten Teilabschnittes betragen, bei Entnahme von Mengen unter der Hälfte höchstens $^1/_3$ oder $^1/_4$. Der Eichung der Büretten ist für ganz genaue Titrierungen die Prüfung mit Korrektionsangabe vorzuziehen. Die Korrektionen werden auf $^1/_{10}$ des kleinsten Teilabschnittes abgerundet.

Für *Vollpipetten:* Vollpipetten sind mit einer Wartezeit von $^1/_4$ Minute zu justieren u. zu prüfen. Die Wartezeit beginnt erst nach Aufhören des zusammenhängenden Ausflusses bei vollständig geöffnetem Ansaugrohr. Die Entleerung hat nie frei, sondern an der Gefäſswandung zu erfolgen. Bestimmte Auslaufzeiten haben als hinderlich fortzufallen. — Vollpipetten dürfen Fehlergrenzen wie folgt haben:

Inhalt .	1—2	3—4	5	10—15	20—30	40—50	100—125	150	200	ccm
Fehlergr.	0,005	0,008	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,040	0,050	„

Für *Meſspipetten:* Meſspipetten sind erst $^1/_4$ Minute nach Entnahme der Fl. abzulesen. Auslaufzeiten haben wegzufallen. Es sind Teilungen von $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{50}$ u. $^1/_{100}$ ccm zulässig. Die Fehlergrenzen dürfen für sämtliche Raumgehalte um $^1/_2$ oder $^2/_3$ des kleinsten Teilabschnittes differieren. — *Meſskolben* auf Einguſs dürfen Fehlergrenzen wie folgt haben:

Inhalt .	10—25	50	100—125	150—200	250—300	500	1000	2000	5000	ccm
Fehlergr.	0,02	0,03	0,05	0,08	0,10	0,12	0,18	0,30	0,80	„

Bei *Meſs- und Mischcylindern* muſs der kleinste Teilabschnitt 1 mm betragen, die Fehler dürfen bei Einguſs der Hälfte bis $^2/_3$ des kleinsten Teilabschnittes, bei Ausguſs einem ganzen Abschnitte gleichkommen.

Die *Pyknometer* gehören in ein besonderes Kapitel: Sie sind ausschlieſslich aus Jenaer Normalglas 16 III oder Stützerbacher Resistenzglas zu fertigen. — Die

Eichung hat als zweckwidrig fortzufallen, deshalb ist auch eine Tabelle für Fehlergrenzen hinfällig. — Die Pyknometer werden ausschliefslich mit Prüfungsschein versehen, der den wirklichen Inhalt möglichst genau angibt. — Die Prüfung erfolgt im allgemeinen nach folgenden vier Systemen:

$$\frac{17{,}5^\circ \text{ C.}}{17{,}5^\circ \text{ C.}} \text{ (76)} \quad \frac{15^\circ \text{ C.}}{15^\circ \text{ C.}} \text{ (76)} \quad \frac{15^\circ \text{ C.}}{4^\circ \text{ C.}} \text{ (0)} \quad \frac{20^\circ \text{ C.}}{4^\circ \text{ C.}} \text{ (0)},$$

auf besonderen Wunsch auch nach jedem anderen System. Die Systeme sind auf die Pyknometer aufzuschreiben. Der Inhalt kann ein ganz beliebiger, z. B. 8,937 oder 48,437 g W. oder ccm, oder ein möglichst genauer, z. B. 10,001 oder 50,002, sein. Pyknometer mit eingeschliffenem Stopfen, Thermometer, Kapillarstopfen oder seitlicher Kapillare, die nicht mehr als 1—2 mg von z. B. 10, 25 oder 50 g abweichen, sowie Pyknometer nach Reischauer, die nicht mehr als 5 mg von z. B. 25 oder 50 g abweichen, erhalten als Auszeichnung den Stempel: C. I. = Commission Internationale.

Mefsgeräte für Gasanalyse müssen unterschieden werden in Gasmefsröhren mit W. u. solchen mit Hg als Sperrfl. Die Teilung kann nach wahren ccm oder willkürlichen Einheiten erfolgen, je nachdem es sich um absolute oder relative Messungen handelt. Bei mit W. oder wss. Lsgg. beschickten Gasmefsröhren mufs unbedingt der konstante Zusammenflufs bei der Justierung u. Prüfung abgewartet werden. Die Gasmefsröhren können in $^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{50}$ u. $^1/_{100}$ ccm geteilt sein; der kleinste Teilabschnitt mufs mindestens 1 mm betragen. Bei wss. Sperrfl. beträgt die zulässige Fehlergrenze die Hälfte des kleinsten Teilabschnittes, bei Quecksilber $^1/_3$ oder $^1/_4$. Der Eichung der Gasbüretten ist, namentlich wenn sie mit Hg gebraucht werden, die Prüfung mit Korrektionsangabe vorzuziehen. Diese Korrektionen werden auf $^1/_{10}$ des kleinsten Teilabschnittes abgerundet.

Sämtliche *Aräometer* sollen die Bezeichnung „Niv.“ (= Ablesung im Niveau) tragen. Aräometer mit Dichteangaben sind mit dem Vermerk $\frac{15^\circ \text{ C.}}{4^\circ \text{ C.}}$ (0) zu versehen. Aräometer nach Gewichtsprozenten sind mit dem Vermerk g/g zu versehen.

Die allzu scharfen Bestst. über die Dimensionierung sind zu mildern. Bei Thermoaräometern darf das Instrument mit einer besonderen Belastungskammer zur Aufnahme des Ballastes versehen sein.

Weiter hält Vf. für zweckmäfsig, den als zulässig hingestellten Temperaturen von 15 und 20° C. auch noch die eingebürgerte Zwischentemperatur von 17,5° C. weiterzuführen.

Ringmarkenteilung zur Vermeidung parallaktischer Fehler bei Mefsröhren ist bei Verwendung der Meniskusvisierblende überflüssig; auch bei Ringmarkenteilung ist eine solche Blende (Chem.-Ztg. **27**. 1036; C. **1903**. II. 1207) erwünscht. Die Bezeichnung *Milliliter* wird am besten wieder durch *Kubikcentimeter* ersetzt und ergänzt durch die Notation $\frac{15^\circ \text{ C.}}{4^\circ \text{ C.}}$ (0), $\frac{17{,}5^\circ \text{ C.}}{4^\circ \text{ C.}}$ (0) und $\frac{20^\circ \text{ C.}}{4^\circ \text{ C.}}$ (0), d. h. die Gefäfse enthalten die aufgeschriebene Zahl wahrer ccm bei 15 oder 17,5 oder 20° C. — Die Bezeichnung „Eingufs“ und „Ausgufs“ könnte durch „in“ und „ex“ ersetzt werden. (Z. f. chem. Apparatenkunde **1**. 305—15. 15/3. [6/3.*] Berlin.) Bloch.

Carl Müller, *Neuer Filtriertrichter*. Es werden 2 Formen eines aus Porzellan, Steingut etc. auszuführenden Filtriertrichters beschrieben, bei denen Ober- und Unterteil, zwischen welchen die Filtrierscheibe aus Papier liegt, durch eine Feder zusammengehalten werden. Eine Form des Oberteils (für schnelle Filtrierung) ist die eines Trichters, die andere die eines Kelches. — DRGM. (Z. f. chem. Apparatenkunde **1**. 327. Dresden.) Bloch.

Efisio Mameli, *Über einen neuen Apparat zur Extraktion von Flüssigkeiten.* (Gaz. chim. ital. **36**. I. 123—25. — C. **1905**. II. 1569.) ROTH-Breslau.

F. Löwe, *Ein neuer Natriumbrenner.* Der als Flachbrenner zu verwendende Bunsenbrenner trägt einen Aufsatz mit Haltevorrichtung für ein mit Na-Salz getränktes Stückchen Bimsstein, das durch eine Stellschraube der Flamme beliebig genähert werden kann. Man erzielt eine breite, gleichmäſsig leuchtende Flamme mit einigen flackernden Zungen, die durch einen Metallschirm mit rechteckiger Öffnung abgeblendet werden; die Helligkeit reicht für das Butterrefraktometer aus. Zu beziehen von C. ZEISS, Jena. (Z. f. chem. Apparatenkunde **1**. 291—92. 1/3. Jena.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. N. Brönsted, *Studien zur chemischen Affinität. I.* Aus der Temperaturkurve der Wärmetönung läſst sich auch die Kurve der Affinität berechnen, wenn der Wert der Affinität A (maximale Arbeit) für eine Temperatur bekannt ist. Besonders einfach wird die Berechnung, wenn die Umwandlungstemperatur T_0, d. i. die Temperatur, für die $A = 0$ wird, und die Umwandlungswärme Q_0 für diese Temperatur bekannt sind. Sind c_1 und c_2 die Wärmekapazitäten, so ist:

$$A = Q_0 \frac{T - T_0}{T_0} + (c_2 - c_1)\left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0)\right].$$

Daraus läſst sich auch ableiten, daſs ein zweiter Umwandlungspunkt auftreten muſs, wenn $T_0 (c_2 - c_1) > Q_0$ ist.

Die allotrope Umwandlung des Schwefels. Schwefel$_{\text{okt.}}$ $\rightleftharpoons$ Schwefel$_{\text{prism.}}$ Die Umwandlungswärme für diese Rk. wird im Eiskalorimeter zu 2,40 Kal. pro g bestimmt. (Bisherige Angaben schwanken zwischen 2,27 und 70 Kal.) Für die Umwandlungstemperatur 95,4° ist nach TAMMANN Q_0 3,12, somit der Temperaturkoeffizient, also $c_1 - c_2 = 0{,}0075$. Danach läſst sich A berechnen (z. B. ist für 0° $A = 0{,}718$ Kal.).

Die obige Formel läſst sich prüfen, da sich A auch aus Löslichkeitsbestimmungen berechnen läſst. Aus den Löslichkeiten des Schwefels in Bzl. und in Chlf. bei verschiedenen Temperaturen werden nach bekannten Formeln die molekularen Lösungswärmen λ zu 5444, resp. 4952 Kal. berechnet; die atomaren Lösungswärmen λ' werden kalorimetrisch zu 667, resp. 640 ermittelt; daraus ergibt sich die Molekulargröſse des Schwefels $v = \frac{\lambda}{\lambda'}$ in Bzl. zu 8,16, in Chlf. 7,74. Es entspricht also in diesen Lsgg. das Mol.-Gew. des Schwefels der Formel S_8. In Bzl., Chlf., Ä., Äthylformiat und Äthylbromid werden die Löslichkeiten des oktaedrischen, und mit Hilfe eines Kunstgriffes auch die des prismatischen Schwefels bestimmt. Das Löslichkeitsverhältnis $\frac{s_{\text{prism.}}}{s_{\text{okt.}}}$ ist bei 0° 1,40, bei 25,3° 1,29, und zwar unabhängig vom Lösungsmittel. Da nun nach den Gasgesetzen die molekalare Umwandlungsaffinität $A_{\text{mol}} = 1{,}99\ T \cdot \ln \frac{s_{\text{prism.}}}{s_{\text{okt.}}}$, so läſst sich aus diesen Daten gleichfalls A berechnen. Die auf beiden Wegen erhaltenen Werte für A stimmen gut überein.

REICHER (Z. f. Kristall. **8**. 593; C. **84**. 450) hat aus dem Umwandlungsdruck und der Volumenveränderung Werte von A oberhalb 95,4° ermittelt, die mit den nach der Formel des Vf. erhaltenen Werten nicht übereinstimmen. Er hat aber

die Kompressionsarbeit vernachlässigt, was als unstatthaft erwiesen wird. Für die Löslichkeitsverhältnisse hat J. MEYER (Z. f. anorg. Ch. **33**. 140; C. **1903**. I. 117) kleinere Zahlen angegeben. Die Übereinstimmung derselben mit den thermodynamischen Berechnungen MEYERS ist aber nur eine scheinbare, weil die letzteren unrichtig sind. (Z. f. physik. Ch. **55**. 371—82. 18/4. Chem. Univ.-Lab. Kopenhagen.)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. D. Van der Waals, *Beiträge zu der Theorie der Mischungen.* Anknüpfend an eine Bemerkung VAN'T HOFFS ist von VAN LAAR (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **10**. 405) die Frage diskutiert worden, wie sich die kritische Temperatur einer Substanz erhebt, wenn man eine fremde Substanz zufügt. Vf. kann nun zur Entscheidung dieser Frage auf eine seiner eigenen früheren Arbeiten verweisen (Archives néerland. sc. exact. et nat. **30**. 266 u. 278 [1896]), in der er die Haupteigenschaften der kritischen Kurve schon angegeben hat, und erörtert jetzt nur noch ihre Eigenschaften in der Nachbarschaft eines der Komponenten, dann auch die Eigenschaften von Ausschnitten aus der Sättigungsoberfläche eines binären Gemisches und den genauen numerischen Wert der Eigenschaften der Faltungslinie in der Nachbarschaft eines der Komponenten. Die Ableitungen sind durchaus mathematisch gehalten. (Archives néerland. sc. exact et nat. [2] **11**. 115—48. April.) LEIMBACH.

F. A. H. Schreinemakers, *Mischkristalle in ternären Systemen.* Vf. hat in ausführlicher Arbeit die Gleichgewichte zwischen Mischkristallen u. ihren ternären Schmelzen untersucht und oft die vollständigste Analogie zwischen den Systemen Fl.-Mischkristalle und den Systemen Fl.-Dampf, manchmal mit zwei fl. Schichten, gefunden. Sind A, B u. C die 3 Komponenten des Systems, so ergeben sich vier Hauptsystemtypen: I. Zwei Komponenten z. B. A u. B bilden Mischkristalle, A u. C, B u. C nicht. II. In zwei binären Systemen z. B. A—B u. B—C existieren Mischkristalle, in einem A—C nicht. III. In allen drei binären Systemen existieren Mischkristalle. IV. In keinem der binären Systeme existieren Mischkristalle. — Die weitere Einteilung des Typus I. erfolgt dann nach der Natur der gebildeten Mischkristalle, isomorphen und isodimorphen: 1. Die EE. aller Gemische liegen zwischen denen der Komponenten. 2. Die Erstarrungskurve liefert ein Maximum, 3. ein Minimum, 4. einen Transformationspunkt, 5. einen eutektischen Punkt. 6. Die Schmelzen erstarren in zwei Kristallarten. Zunächst bespricht Vf. die Isothermen, geht dann auf die Erstarrung näher ein, untersucht den Einfluſs fremder Substanzen auf den eutektischen Schmelzpunkt zweier Körper u. bestimmt schlieſslich das Aussehen der ternären Erstarrungskurven. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **11**. 53—114. April 1906. [Jan. 1905.] Leiden. Lab. de Chimie inorgan. de l'Univ.) LEIMBACH.

Albert Ernest Dunstan, *Die Viskosität von Flüssigkeitsmischungen.* III. Der Vf. gibt eine Übersicht über seine früheren Verss. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 248; C. **1905**. I. 321). Im allgemeinen ist die Viskositätskurve für Mischungen unimolekularer Komponenten (Zus. = Abszisse) eine konkave Linie, entsprechend der gegenseitigen Einw. der beiden Fll. aufeinander. Die Winkel, welche die Abweichung von der geraden Linie und diese gegenseitige Beeinflussung messen, wachsen im allgemeinen proportional mit dem Mol.-Gew. der betreffenden Fl. Auch der „äuſsere" Winkel, der zwischen der Kurve und der Ordinatenachse liegt, ist dem Mol.-Gew. der Fl. proportional. Keine Formel kann die Kurve darstellen, wenn sie nicht einen für jede Kurve charakteristischen Faktor enthält. Der Logarithmus der Viskosität ist eine lineare Funktion des Mol.-Gew.; nur in den niederen associierten Gliedern der homologen Reihe zeigen sich Abweichungen von diesem Gesetz, z. B. bei W., Ameisensäure und Essigsäure. Ist die Gruppe, zu der eine

Fl. gehört, bekannt, so kann ihr Mol.-Gew. berechnet werden. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 89. [15/3.*].) SACKUR.

Alfred Francis Joseph, *Der Ersatz von Säureionen.* I. Ein Äquivalent eines Nitrats von K, Na und Sr in wss. Lsg. wird mit x Äquivalenten HCl versetzt, oder entsprechend ein Äquivalent des Chlorids mit x Äquivalenten HNO_3. Die Lsg. wird zur Trockne eingedampft und im Rückstande der Chlorgehalt durch Titration gegen $AgNO_3$-Lsg. bestimmt. Ist y die Menge des umgewandelten Salzes, so gilt die Gleichung: $y = a \log x + b$, wenn a und b für die betreffenden Stoffe spezifische Konstanten sind. Sie wachsen gleichzeitig mit dem Verhältnis der Löslichkeiten der beiden Salze, zwischen denen die Umwandlung vor sich geht. Um das Nitrat durch Eindampfen mit HCl in das Chlorid zur Hälfte überzuführen, braucht man bei $NaNO_3$ 1,5, bei KNO_3 2,9 und bei $Sr(NO_3)_2$ 12 Äquivalente der S. Andererseits werden $^9/_{10}$ des Chlorids in das Nitrat durch 1,6 Äquivalente S. bei NaCl, 1,4 bei KCl und 1,05 bei $SrCl_2$ umgewandelt. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 82—83. [15/3.*].) SACKUR.

H. A. Lorentz, *Resultate und Probleme der Theorie der Elektronen.* Auf diesen zusammenfassenden, vor der elektrotechnischen Gesellschaft zu Berlin gehaltenen Vortrag, der durch einige Betrachtungen über die thermoelektrischen Phänomene und das Phänomen von HALL erweitert ist, kann hier nur verwiesen werden. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **11**. 1—52. April 1906. [20/12.* 1904.].) LEIMBACH.

D. Mazzotto, *Das magnetische Altern des Eisens und die Molekulartheorie des Magnetismus.* Daſs die magnetischen Eigenschaften des Fe sich mit der Zeit ändern, ist bekannt. Vf. findet, daſs bei in gleicher Weise behandeltem Fe die Hysteresis und die magnetische Nachwrkg. sich in entgegengesetzter Richtung ändern; beide Eigenschaften müssen also die gleiche Ursache haben. Vf. untersucht die Einw. von Temperatur und Zeit auf die magnetischen Eigenschaften von 4 Eisensorten. Die Zeit, die ein Stab braucht, um einen konstanten Zustand zu erlangen, nimmt mit sinkender Temperatur zu. Beim Altern nimmt die Suszeptibilität ab, die Hysteresis, die Remanenz u. Koerzitivkraft zu. Die magnetische Nachwrkg. nimmt mit dem Altern ab und kann sogar ganz verschwinden. Bis 131° nimmt der durch das Altern hervorgerufene Effekt mit fallender Temperatur zu, jenseits 131° nimmt er ab. Bei 131° maximal gealtertes Fe büſst bei höheren Temperaten die erworbenen Eigenschaften teilweise wieder ein. Jeder Temperatur entspricht ein besonderer magnetischer Zustand, der bei ca. 360° in wenig Stunden, bei ca. 100° in einigen Tagen erreicht wird (thermomagnetische Hysteresis). Vf. erklärt die Erscheinungen durch die Hypothese, daſs die Elementarmagnete sich während des Alterns zu geschlossenen Ketten (Südpol an Nordpol) ordnen. Dadurch wird erklärt, daſs frisch geglühtes Fe eine relativ hohe Suszeptibilität zeigt (in der Hitze ist die Lagerung ungeordnet, sie wird durch das Abkühlen konserviert, die Kräfte, die die Elementarmagnete aufeinander ausüben, sind sehr gering, so daſs eine relativ kleine Kraft zur Orientierung ausreicht).

Vf. unterscheidet drei Stadien der Magnetisierung, die näher charakterisiert werden. Die Gruppen, die sich beim Altern bilden, sind um so fester, je tiefer die Temperatur ist. Liegt die Temperatur aber zu tief, so wird die B. von Gruppen durch die Zunahme der Reibung der Moleküle erschwert, daher das Optimum bei 131°. In der Praxis, bei Dynamos u. Transformatoren, liegen die Verhältnisse infolge der temporären Erwärmungen sehr kompliziert. Maschinen, die aus frisch geglühten Fe-Kernen neu hergestellt sind, verschlechtern infolge der Erwärmung schnell ihren Wirkungsgrad. Am vorteilhaftesten wäre es, die Eisenteile vor dem

Gebrauch ca. 1 Tag auf ca. 131° zu erhitzen, dann sind die zu erwartenden Änderungen am geringsten. (Physikalische Ztschr. **7**. 262—66. 15/4. [14/2.].)
W. A. ROTH-Greifswald.

L. W. Winkler, *Gesetzmäßsigkeit bei der Absorption der Gase in Flüssigkeiten. (II. Abhandlung).* Die früher (Z. f. physik. Ch. **9**. 171; C. **92**. I. 583) ausgesprochene Gesetzmäßsigkeit läßt sich auch so formulieren: Die Änderung des Absorptionskoeffizienten β mit der Temperatur ist proportional der Änderung der inneren Reibung μ des Lösungsmittels: $\beta_0 - \beta_t = C(\mu_0 - \mu_t)$. Diese Beziehung gilt nicht nur für die seinerzeit untersuchten zweiatomigen Gase, sondern für alle Gase, soweit sie dem HENRY-DALTONschen Gesetz folgen. Es ist nach der früheren Formel die Konstante $C = \frac{\beta_0}{\mu_0} \cdot \frac{\sqrt[3]{m}}{k}$, worin m das Mol.-Gew. des Gases. An der Konstanz von k wird die Regel für W. als Lösungsmittel mit Hilfe von älteren Bestst. und von neuen Zahlen des Vfs. geprüft. Der Wert von k ist für Gase, die die gleiche Anzahl von Atomen im Molekül haben, annähernd derselbe u. wächst mit dieser Anzahl.

Einatomige Gase. *Argon:* k zwischen 0° und 30° genügend konstant, im Mittel 4,5. — *Helium:* Die Zahlen von ESTREICHER für β dürften unrichtig sein, da sie unwahrscheinliche Werte ergeben.

Zweiatomige Gase. *Wasserstoff:* $k = 3,55$, resp. 3,95. Für die Gase N_2, CO, NO und O_2 ist k sehr gut konstant, im Mittel 3,82. — *Bromdampf:* k nimmt mit der Temperatur zu, wie bei allen Dämpfen.

Dreiatomige Gase. *Schwefelwasserstoff:* $k = 3,17$, resp. 3,39. — *Kohlendioxyd:* $k = 3,07$, resp. 3,15. — *Carbonylsulfid:* Nach älteren Zahlen von ROHRBACH wäre $k = 1,93-2,56$. Vf. hat nun die Absorptionskoeffizienten nochmals bestimmt u. berechnet k zu 2,95 in genügender Übereinstimmung mit dem Mittelwert von 3,2 für dreiatomige Gase. Die Formel kann also zur Kontrolle von absorptiometrischen Bestst. dienen. — *Schwefelkohlenstoffdampf:* $k = 2,97$. — *Stickoxydul:* $k = 3,16$, resp. 3,05.

Vieratomige Gase. Interpoliert sollte nach der Atomzahl $k = 2,92$ sein. Für *Acetylen* wird k zu 2,9 berechnet. — Von fünfatomigen Gasen wird für *Methan* k zu 2,7, für *Chloroformdampf* k zu 2,9 bestimmt.

Äthylen $k = 2,90$. — *Äthan* $k = 2,6$. — *Propylen* $k = 2,75$. — Für W. als Lösungsmittel erscheint die Gesetzmäßsigkeit bewiesen. (Z. f. physik. Ch. **55**. 344 bis 354. 18/4. 1906. [14/11.* 1904.].)
W. A. ROTH-Greifswald.

A. Rex, *Über die Löslichkeit der Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe in Wasser.* Es war wahrscheinlich, daſs, wie es L. W. WINKLER (Chem.-Ztg. **23**. 687; C. **1899**. II. 581) für die Löslichkeit des Broms in W. gezeigt hat, ganz allgemein die Lsg. flüchtiger Fll. auf Absorptionserscheinungen beruht u. daher entsprechend ihren Tensionen und Absorptionskoeffizienten vor sich geht. Um diese Frage zu entscheiden, untersucht Vf., ob die von WINKLER gefundene Gesetzmäßsigkeit (vgl. vorst. Ref.) auch für die Löslichkeit von Fll. gilt.

Die Bestimmung der Tensionen der mit W. gesättigten Fll. wird in zwei Barometerröhren vorgenommen, von denen in die eine Fl. und W., in die andere nur W. über das Hg destilliert wird. Die Differenz beider Hg-Menisken ergibt die Tension der Fl. (s. Tabelle I.).

Die Bestimmung der Löslichkeit der Fll. geschieht in einem einfachen App. durch Messung des Volumens Fl., das von einem bekannten Volumen nach dem Schütteln mit W. zurückbleibt. Die Tabelle II. gibt die in 100 g W. gelösten Mengen Fl.

Tabelle I.

	Tension bei			
	0°	10°	20°	30°
Methylenchlorid	147,4 mm	229,7 mm	348,9 mm	511,4 mm
Chloroform	61,0	100,0	158,4	240,0
Tetrachlormethan	33,4	56,3	91,3	141,1
Methylenbromid	11,5	20,4	34,7	56,4
Methyljodid	141,2	220,2	331,4	483,4
Äthylenchlorid	20,6	36,6	61,0	97,4
Äthylidenchlorid	70,1	115,3	182,1	277,2
Äthylbromid.	165,2	256,9	385,9	563,7
Äthyljodid	41,0	68,1	107,1	166,2
Propylchlorid	115,2	183,9	280,3	414,4
Isopropylchlorid	191,7	291,5	435,5	629,7
Propylbromid	41,6	68,9	110,8	170,6
Isopropylbromid	69,1	111,4	175,4	264,2
Propyljodid	11,7	19,6	35,1	54,8
Isopropyljodid	21,1	34,5	56,4	88,4
Schwefelkohlenstoff . . .	126,4	197,6	296,6	432,6

Tabelle II.

	0°	10°	20°	30°
Methylenchlorid	2,363 g	2,122 g	2,000 g	1,969 g
Chloroform	1,062	0,895	0,822	0,776
Tetrachlormethan	0,097	0,083	0,080	0,085
Methylenbromid	1,173	1,146	1,148	1,176
Methyljodid	1,565	1,446	1,419	1,429
Äthylenchlorid	0,922	0,885	0,869	0,894
Äthylidenchlorid	0,656	0,595	0,550	0,540
Äthylbromid.	1,067	0,965	0,914	0,896
Äthyljodid	0,441	0,414	0,403	0,415
Propylchlorid	0,376	0,323	0,272	0,277
Isopropylchlorid	0,440	0,362	0,305	0,304
Propylbromid	0,298	0,263	0,245	0,247
Isopropylbromid	0,418	0,365	0,318	0,318
Propyljodid	0,114	0,103	0,107	0,103
Isopropyljodid	0,167	0,143	0,140	0,134
Schwefelkohlenstoff . . .	0,258	0,239	0,101	0,195

Nach der WINKLERschen Formel werden die *k*-Werte der untersuchten Fll. berechnet. *k* bleibt bei jeder Verb. nicht konstant, sondern steigt mit der Temperatur, wie das für Dämpfe ja auch von WINKLER beobachtet wurde. Auch ist *k* bei den untersuchten Halogenverbb. bei gleicher Atomzahl nicht gleich, sondern wird in der Reihenfolge von Chlorid zu Bromid zu Jodid gröſser. — Nun folgt aber aus der WINKLERschen Formel, daſs die der gleichen Temperatursteigerung entsprechende Verminderung des Absorptionskoeffizienten für Gase von gleicher Atomzahl gleich groſs sein muſs. Dieser Bedingung entsprechen, wie eine Tabelle zeigt, die Absorptionskoeffizienten der untersuchten Fll., resp. Dämpfe. Die Formel gilt also auch für das Lösen von Fll. in W., das somit, ebenso wie das Lösen der Gase, eine Absorptionserscheinung ist. (Z. f. physik. Ch. 55. 355—70. 18/4. 1906. [20/11. 1905.] Univ.-Lab. von THAN, Budapest.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

S. W. Young u. **W. E. Burke**, *Weitere Untersuchungen über die Hydrate des Natriumthiosulfats.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 1413; C. **1905**. I. 66) haben Vff. eine Anzahl neuer *Hydrate des Natriumthiosulfats* aufgefunden u. untersucht. In der vorliegenden Abhandlung werden 13 kristallinische Modifikationen des Natriumthiosulfats beschrieben, und zwar 1 Hexahydrat, 2 Pentahydrate, 1 Tetrahydrat, 2 Dihydrate, 1 Sesquihydrat, 1 $^4/_3$-Hydrat, 3 Monohydrate, 1 Hemihydrat u. 1 Anhydrid. Die Löslichkeit der verschiedenen Formen wurde bei Intervallen von 5° oder weniger innerhalb 0—80° bestimmt. Aus den Schnittpunkten der Löslichkeitskurven u. in vielen Fällen durch direkte Messungen wurden die Übergangspunkte des Systems ermittelt. Es wird sodann über zahlreiche, die Überhitzung und Unterkühlung der einzelnen Formen betreffende Beobachtungen berichtet u. gezeigt, daſs Überhitzung ein ebenso häufiges Phänomen wie Unterkühlung ist, und daſs beide wahrscheinlich in der Nähe eines jeden Übergangspunktes vorkommen, aber nicht bei den FF. Beide Phänomene scheinen transitorische zu sein. Die Hydrate dieses Systems lassen sich nach der Art, wie sie bei steigender Temperatur ineinander übergehen, in verschiedene Gruppen einteilen. Viele, den gegenseitigen Übergang der verschiedenen Formen betreffende Beobachtungen stehen mit der OSTWALDschen Regel im Widerspruch.

Im folgenden sind die einzelnen Hydrate aufgeführt. In Klammmern sind die früheren, abweichenden Bezeichnungen, soweit solche vorhanden sind, angeführt. 1. *Primäres Pentahydrat* (α-Pentahydrat), ist das gewöhnliche, käufliche Salz und ist bei allen Temperaturen unter 48,2° beständig. Alle anderen Formen gehen, wenn sie auf —35° abgekühlt werden, in dieses über. 2. *Primäres Dihydrat* (α-Dihydrat, Form *b*), ist zwischen 48 und 65° beständig und entsteht leicht aus dem käuflichen Salz, wenn dieses geschmolzen u. bis zu beginnender Kristallisation bei 50—55° erhalten wird. 3. *Sekundäres Pentahydrat* (β-Pentahydrat, vgl. YOUNG u. MITCHELL, Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 1391; C. **1905**. I. 65). 4. *Sekundäres Tetrahydrat* (Form *d*), entsteht aus dem sekundären Pentahydrat beim Erhitzen auf über 30°. Die Kristalle gleichen genau denen des Pentahydrats. 5. *Sekundäres Monohydrat* (α-Monohydrat, Form *a*), entsteht nicht nur spontan in überkühlten Schmelzen des Pentahydrats (YOUNG u. MITCHELL, l. c.), sondern auch in Lsgg. des Anhydrids unterhalb 50° u. in Lsgg. des sekundären Tetrahydrats oberhalb 41°. 6. *Tertiäres* (auch quaternär wirkendes) *Hexahydrat* ist die früher fälschlich als γ-Pentahydrat aufgefaſste Form. Die weiſse, opake M., die früher bei der Bereitung aus geschmolzenem Pentahydrat erhalten wurde, ist wahrscheinlich ein Gemisch des Hexahydrats mit Anhydrid. Bei Darst. des Hexahydrats aus einer genügend W. enthaltenden Lsg. wird es in sehr harten, durchscheinenden Kristallen erhalten. 7. *Tertiäres Sesquihydrat*, wurde aus dem früher als γ-Pentahydrat bezeichneten Gemisch von Hexahydrat und Anhydrid bei ca. 14,2° erhalten. 8. *Tertiäres Monohydrat* (β-Monohydrat) entsteht aus dem tertiären Sesquihydrat etwas unterhalb 50°. 9. *Quaternäres $^4/_3$-Hydrat* ($3Na_2S_2O_3 \cdot 4H_2O$) (Form *c*), entsteht aus dem Hexahydrat beim Erhitzen auf ca. 15° und zuweilen spontan in unterkühlten Lsgg. des Anhydrids. 10. *Quintäres Dihydrat* (β-Dihydrat), entsteht aus dem $^4/_3$-Hydrat wenig oberhalb 0°. 11. *Quintäres Monohydrat* (γ-Monohydrat), wird aus dem quintären Dihydrat beim Erwärmen auf über 35° gebildet. 12. *Quintäres Hemihydrat*, entsteht aus dem quintären Monohydrat beim Erhitzen auf mehr als 50°. 13. *Anhydrid*, ist die einzige oberhalb 70° beständige Form. Scheinbar rechtwinklige Prismen. — Betreffs weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

(Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 315—47. März 1906. [Dez. 1905.] STANFORD Univ. Cal.) ALEXANDER.

M. G. Levi u. **M. Voghera**, *Über die elektrolytische Bildung der Hyposulfite.* (Cf. S. 315.) Die Vff. stellen Kontrollverss. an, um zu sehen, ob keine störenden Oxydationen bei den früheren Verss. vorgekommen sind. Sie finden vollkommene Abwesenheit von Tetrathionat. Zur Tetrathionatbildung war das Potential zu hoch; ferner hat die Rührung mit H_2-Blasen jede B. verhindert. — Der Einfluſs des Anodenmaterials wird untersucht (platiniertes Pt, Ni, Pb, PbO_2 und Fe). Mit platiniertem Pt ist die prozentuale Ausbeute ca. 24%, mit den anderen Materialien 5—10%, da sich S abscheidet, oder sich Sulfide bilden. Mit platiniertem Pt erhält man also eine bessere Ausbeute wie mit glattem. Mit schwachen Lsgg. erhält man wenig oder gar kein Hyposulfit. Erhöhung der Alkalität durch NaOH-Zusatz drückt die Ausbeute stark herunter, weil das S''-Ion mit NaOH reagiert. Enthält die Lsg. nur ein wenig Na_2CO_3, so ist die Ausbeute am gröſsten (an glattem Pt-Blech 17% der Theorie). (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 322—28. [18/3.*] Padua. Inst. f. allgem. Chemie d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. C. D. Whetham, *Die elektrische Leitfähigkeit verdünnter Lösungen von Schwefelsäure.* (Z. f. physik. Ch. **55**. 200—6. 6/4. — C. **1906**. I. 315.) SACKUR.

B. D. Steele, **D. Mc Intosh** u. **E. H. Archibald**, *Die Halogenwasserstoffsäuren als leitende Lösungsmittel.* Die Abhandlung enthält die Zusammenstellung der schon früher mitgeteilten Ergebnisse (Proc. Royal Soc. London **73**. 450. 454; **74**. 320. 321; C. **1904**. II. 398. 399; **1905**. I. 654. 655) und die Beschreibung der Arbeitsmethoden. Nachzutragen sind folgende aus der Veränderung des Dampfdruckes mit der Temperatur berechneten Verdampfungswärmen *W* bei 760 mm Druck:

Substanz	*W*	Substanz	*W*
HCl	$14{,}8 \cdot 10^{10}$ Erg	H_2S	$19{,}3 \cdot 10^{10}$ Erg
HBr	$17{,}4 \cdot 10^{10}$ „	PH_3	$17{,}2 \cdot 10^{10}$ „
HJ	$20{,}7 \cdot 10^{10}$ „		

Ferner wurden die Mol.-Geww. einiger gel. Stoffe nach der Siedemethode bestimmt. Von zwei Pt-Widerstandsthermometern tauchte das eine in das reine sd. Lösungsmittel, das andere in die sd. Lsg.; auf diese Weise konnten kleine Temperaturdifferenzen genau gemessen werden. Die Ergebnisse waren die folgenden: *Toluol*, das in jedem Lösungsmittel ein Nichtleiter ist, hat ein Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 30 in HCl, 78 in HBr und 90 in H_2S; es scheint daher in den ersten beiden dissociiert zu sein. *Äther* scheint in HCl und HBr und *Aceton* in HBr associiert zu sein, wenigstens in den verd. Lsgg. In den konz. dagegen weisen die Mol.-Geww. auf eine Dissociation hin. Auch die Dissociation des *Triäthylaminchlorids* in H_2S ist in der konz. Lsg. gröſser als in der verd.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen werden ausführlich diskutiert; sie sind anomal, aber mit der Ionentheorie nicht unvereinbar, wenn man die B. elektrolytischer Verbb. des gel. organischen Stoffes mit dem Lösungsmittel annimmt. (Z. f. physik. Ch. **55**. 129—99. 6/4.) SACKUR.

Frank Roy Fraprie, *Die Cäsiumchromate.* Cs_2CrO_4 wurde erhalten, indem zur Lsg. von Cäsiumchlorid ein Überschuſs von in W. suspendiertem Silberchromat gebracht wurde. Es bildet mattgelbe, beständige Prismen und ist rhomboedrisch-

hemiëdrisch, $a:c = 1:1{,}2314$. — Das *β-Cäsiumchromat*, Cs_2CrO_4, bildete sich einmal in der Mutterlauge bei den Verss., das α-Salz unter Druck herzustellen. Anderseits konnte die α-Modifikation nicht erhalten werden, als MERCKsches Cäsiumchromat zweimal als Dichlorjodid umkristallisiert und dann wie oben in Chromat übergeführt wurde. Die erhaltenen dunkelgelben Kristalle sind rhombisch, 0,5640 : 1 : 0,7577. Der Habitus ist sehr wechselnd, vollkommener Isomorphismus mit Kaliumsulfat und -chromat. — *Cäsiumdichromat*, $Cs_2Cr_2O_7$, wurde erhalten, als durch Bruch einer Röhre H_2SO_4 zu der Cäsiumchromatlsg. drang, fernerhin aber auch durch Zufügen von Chromsäure zu der Chromatlsg. Es ist triklin, mit vollkommener basaler Spaltbarkeit, aber unbestimmbarem Achsenverhältnis, u. scheint noch eine (rhombische) Modifikation zu besitzen. — Das *Cäsiumtrichromat*, $Cs_2Cr_3O_{10}$, entstand bei weiterem Abdampfen der Mutterlauge des Bichromats. Es ist rhomboedrisch-hemiëdrisch (scheinbar monoklin), $a:c = 1:1{,}5549$. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 309—16. April. Cambridge, Mass. und München.) ETZOLD.

R. von Foregger und **Herbert Philipp**, *Erdalkalien und deren Peroxyde, Eigenschaften und Anwendungen.* Die Vff. haben die Eigenschaften der Peroxyde von Ca, Sr, Mg und Zn untersucht und beschreiben sie und die Anwendungen. *Calciumsuperoxyd* wird als $CaO_2 \cdot 8H_2O$, z. B. bei Einw. von H_2O auf Kalkwasser, in Form feiner Nadeln erhalten. Das technische Prod. ist frei von Kristallwasser, und eine Verb. von CaO_2 und $Ca(OH)_2$ bildet ein gelblichweifses Pulver. Daneben existiert noch eine dritte Verb., $CaO_2 \cdot 2H_2O$, in sehr feinen Kristallen. Das wasserfreie Peroxyd geht in die hydratisierten Formen unter Wärmeentw. über. Es enthält gewöhnlich 60% Peroxyd mit 13,5% aktivem O_2, aber es kann auch ein 80%ig. Prod. mit 17,8% O_2 erhalten werden. Zwischen der Löslichkeit und der Dissociierbarkeit des Prod. in W. mufs ein Unterschied gemacht werden. Bei 20° löst sich nur ein Teil in 7,025 Teilen W. Vom CaO_2 mit 13,5% aktivem O, behandelt mit 150 ccm W. während 5 Minuten, wurden bei 10° 2,6%, bei 20° 2,97% und bei 40° 8% vom Gesamtgehalt an aktivem O in der Lsg. gefunden. Wenn das Peroxyd zum W. hinzugefügt wird, so bildet es eine Verb. mit 2 Mol. W., welche eine molekulare Änderung erfährt nach der Gleichung:

$$CaO_2 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2, H_2O_2.$$

Letzteres zerfällt bei höherer Temperatur nach:

$$Ca(OH)_2 \cdot H_2O_2 \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + H_2O_2.$$

Der vollständige Zerfall tritt erst nach 5-stdg. Kochen ein. In trockner Atmosphäre ist es bis 200° beständig. Das Verhältnis des aktiven O im käuflichen Ca-Peroxyd zu dem der H_2O_2-Lsg. mit 10% ist 10 : 1.

Strontiumperoxyd mit $8H_2O$ ist ebenfalls mikrokristallinisch. Im entwässerten Zustand enthält es 85% SrO_2, bildet ein voluminöses, weifses Pulver von D. 0,546. Bei 20° löst sich 1 g in 12500 Tln. W. In 150 ccm W. konnten nach 5 Minuten währender Digestion bei 10° 12,4, bei 20° 15,78, bei 40° 26,3% des wirksamen O durch Titration ermittelt werden. Der Rückstand zeigte nur 62,2% wirksamen O, der Rest war offenbar entwichen.

Magnesiumperoxyd ist ein weifses, amorphes Pulver, das wahrscheinlich aus Perhydroxyd, Mg-Hydroxyd und Konstitutionswasser besteht. Die Vff. halten es nicht für ein Gemisch. Ein Prod. von 9,2% wirksamem O ist stabil, enthält es weniger, so verliert es O bis zu einem Gehalt von 8% u. ist dann wieder stabil. Ebenso ist ein Prod. von 6,85—6,9 u. von 4,3% O stabil. Das gewöhnliche Prod. enthält 8% und hat eine D. von 0,615. 1 Teil löst sich bei 20° in 14550 Tln. W. Eine wss. Suspension verliert den O schneller als Zn-Peroxyd, langsamer als die Ca- und Sr-Verb. In trockner Atmosphäre ist es bis ca. 160° beständig.

Zinkperoxyd ist sehr beständig und enthält anscheinend kein Konstitutionswasser. Es besteht anscheinend aus einer Mischung von Zn-Peroxyd (50%), $Zn(OH)_2$ und freiem W. Dieses Prod. ist gelblichweifs und hat die D. 1,571. In trockner Luft verliert es noch bei 170° nicht seinen O. In W. ist es sehr beständig, und ein Teil ist in 45500 Tln. W. l. In SS. ist es all. Organische Stoffe zers. es allmählich in saurer Lsg., es ist stark antiseptisch.

Anwendungen. Zum Bleichen von Baumwollensamenöl gibt man ca. 0,1 bis 0,5% CaO_2 als feinstes Pulver unter Umrühren hinzu und darauf 0,2 g H_2SO_4 (66° Bé.). In 10 Minuten ist der Vorgang beendet. Ranziges Öl kann in gleicher Weise wiederhergestellt werden. In ähnlicher Weise können andere Stoffe, z. B. Gelatine, gereinigt werden. Ein anderes Anwendungsgebiet ist die Konservierung von Nahrungsmitteln. Apfelsaft konnte z. B. mit 0,1 g CaO_2 (60%) u. 0,2 g MgO_2 (15%) in verschlossener Flasche ohne Gärungseintritt erhalten werden. Die Vff. versuchen eine Theorie dieser Erscheinung. Eine andere Anwendung ist die Herst. alkal. Fll. und ihre Reinigung. Mg-Peroxyd scheint geeignet zur Anwendung im menschlichen Körper, zur Sterilisation von W. etc. Verss. haben die Wirksamkeit gegen Typhusbakterien bereits ergeben. Sr-Peroxyd wird für Zahnwässer empfohlen. Als besonders brauchbar und empfehlenswert erscheint die Anwendung von Ca-Peroxyd zur Sterilisation von Milch, weil das Ca ein Bestandteil derselben ist, und daher eine Schädigung beim Genufs solcher Milch nicht zu befürchten ist. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 298—302. 16/4. [19/1.*] New-York.) MEUSSER.

H. B. Willson, *Die Aufbewahrung von Kalkwasser* geschieht zweckmäfsig in einer Glasflasche mit doppeltdurchbohrtem Kork, durch den einerseits bis auf den Grund der Flasche ein als Heber wirkendes umgebogenes Glasrohr geführt ist, während andererseits unmittelbar unter dem Stopfen endend, ein Glasrohr Luft einläfst, die durch eine kleine Vorlegeflasche mit KOH gegangen und CO_2-frei ist. (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 459. 14/4. [9/4.] Fulham.) LEIMBACH.

G. Urbain, *Über die Isolierung und die verschiedenen atomistischen Eigenschaften des Dysprosiums.* Nach Ansicht des Vfs. sind die Elemente Z_γ (LECOQ DE BOISBAUDRAN), Δ (DEMARÇAY) und X_3 (EXNER u. HASCHEK) mit Linienspektren und Z_α (LECOQ DE BOISBAUDRAN) und $G\theta$ (W. CROOKES) mit Phosphoreszenzspektren identisch mit Dysprosium. Vf. hat etwa 50 g einer Erde isolieren können, deren Spektrum derart konstant war, dafs an der Einheitlichkeit der Erde nicht gezweifelt werden konnte. Das At.-Gew. betrug im Mittel 162,49. Das reine Oxyd ist weifs und wird beim Glühen im Sauerstoff nicht höher oxydiert; die Salze sind gelbgrün gefärbt. In Bezug auf Löslichkeit der Salze, Basicität des Oxyds etc. reiht sich das Dysprosium zwischen Terbium u. Neu-Holmium ein. Aufser seinem sichtbaren Absorptionsspektrum zeigt das Dysprosium ein aus kräftigen und matten Bändern zus. ultraviolettes Spektrum, welches auf gewisse Bänder des Terbiums und Neu-Holmiums übergreift und dieselben in Gemischen häufig ganz verdeckt. Die Maxima der einzelnen Bänder liegen bei 386,5, 379,5, 365, 351, 338, 322,5.

Von den verschiedenen Verff., welche Vf. zur Isolierung des Dy heranzog, lieferte die Kristallisation der Äthylsulfate die besten Resultate, insofern als sie eine scharfe Trennung des Dy vom Terbium ermöglichte. Die einfachen, mit dem Wismutnitrat isomorphen Nitrate gestatteten weiterhin die vollständige Entfernung des Yttriums aus dem terbiumfreien Dy. Beide Verff. geben aber bei der Trennung des Dysprosiums vom Neu-Holmium gleich mittelmäfsige Resultate. Diese Trennung machte die Ausscheidung von etwa 20 Zwischenfraktionen notwendig u. erforderte ein tägliches Fraktonieren während mehrerer Jahre. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 785—88. [26/3.*].) DÜSTERBEHN.

G. A. Blanc, *Untersuchungen über ein neues Element, das die radioaktiven Eigenschaften des Thoriums zeigt.* (cf. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 322; C. **1905**. II. 1308.) Vf. hat aus den Sedimenten der Quellen von Echaillon und Salins-Moutiers in Savoyen ein stark aktives, dem Th ähnliches Präparat isoliert, das aber nicht ThX sein kann, da die Aktivität nicht mit der Zeit abnimmt, sondern bis zu einem konstant bleibenden Maximum anwächst. Die Aktivität der Emanation sinkt in ca. 1 Minute auf die Hälfte ab; Identität mit Aktinium oder Ra ist also ebenfalls ausgeschlossen. Es mufs sich also um ein neues, dem Th ähnliches Element handeln, wohl um das im Thorianit enthaltene (cf. Journal de Chimie Physique **3**. 617; C. **1905**. II. 1314). Vf. bestimmt die Abklingungskonstante des ThX zu 0,00696 (Zeiteinheit 1 Stunde) u. des radioaktiven Hydrats aus den untersuchten Quellsedimenten zu 0,0070. RUTHERFORD gibt für Th 0,0072 an. Ebenso stimmen die Reaktivierungskonstanten vollständig überein. Auch die Abklingung der Emanation ist vollständig mit der der Th-Emanation identisch. (ThX = 0,0115, für die Sedimente 0,0108 und 0,0120.) In einer späteren Unters. will der Vf. die Identität der radioaktiven Eigenschaften der Thorsalze u. des neuen Elements noch auf anderem Wege zeigen. Dafs die Aktivität ein dem Th sehr ähnlichem, aber nicht mit ihm identischem Element zukommt, geht aus der Herst. von vollständig inaktivem Th hervor. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 328—35. [18/3.*].)

W. A. ROTH-Greifswald.

A. Guntz und **Henry Bassett jun**, *Über das Kupfernitrid.* Li_3N wirkt auf Cu_2Cl_2 oder $CuCl_2$ derart heftig ein, dafs die M. rotglühend wird, und lediglich metallisches Cu entsteht, während bei Ggw. von fl. NH_3 eine Rk. völlig ausbleibt. — Kristallinisches Cu_2O reagiert beim Erhitzen mit trocknem NH_3-Gas sehr träge. Das durch Reduktion einer Lsg. von 80 g Kupfersulfat und 100 g NaCl in 400 ccm W. mittels SO_2, Eintragen von festem NaOH in die Lsg., Auswaschen des gefällten gelben Cu_2O mit sd. W. in einer H-Atmosphäre u. Trocknen des stets etwas Cu_2Cl_2 hartnäckig zurückhaltenden Prod. im Vakuum über H_2SO_4 gewonnene *gelbe Kupferoxydul*, welches übrigens in Natronlauge etwas l. ist, wird von NH_3-Gas in der Hitze bedeutend leichter angegriffen, als das kristallinische Oxydul und auch noch etwas leichter, als das Kupferoxyd. Durch zweistündiges Erhitzen im NH_3-Strom auf 265° entstand ein dunkelgrünes Prod., welches 93,04% Cu_3N, 1,33% Cu_2Cl_2, 4,85% Cu u. 0,15% NH_3 enthielt. Bei 130° getrocknetes CuO lieferte unter den gleichen Bedingungen ein Prod., bestehend aus 93,62% Cu_3N, 0,25% Cu_2Cl_2, 5,42% CuO und 0,71% Cu. Um ein möglichst reines Nitrid zu erhalten, ist es ratsam, nicht mehr als 3 g CuO auf einmal in Arbeit zu nehmen.

Konz. H_2SO_4 reagiert mit dem Kupfernitrid sehr energisch unter B. von Ammoniumsulfat und einem roten, aus einem Gemisch von Cu und Cu_2O bestehenden Pulver. Gasförmige, konz. und verd. HCl rufen eine Umsetzung des Nitrids in Cu_2Cl_2 und NH_4Cl hervor. Konz. HNO_3 oxydiert das Cu_3N sehr energisch, wobei nur die Hälfte des N in NH_3 übergeht, verd. HNO_3 reagiert wie die verd. HCl. Sämtliche SS., mit Ausnahme der konz. HNO_3, verwandeln also den gesamten N in NH_3. Alkalien zers. das Cu_3N gleichfalls, wenn auch langsam, unter B. von NH_3. — Schliefslich versuchten Vff., das rohe Cu_3N nach dem Verf. von BERZELIUS mittels einer Lsg. von NH_3 und Ammoniumcarbonat zu reinigen, ohne aber bei einem Prod. von 83,82% Cu_3N über 93% hinauszukommen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 201—7. 20/3.)

DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

William M. Dehn u. S. J. Mc Grath, *Arson- und Arsinsäuren.* Nach einer Besprechung der allgemeinen Eigenschaften der *Arson-* u. *Arsinsäuren* beschreiben Vff. die Darst. einiger neuer Arsonsäuren. — *n-Propylarsonsäure,* $C_3H_7AsO(OH)_2$. B. 275 g As_2O_3 u. 460 g KOH werden in der zur völligen Lsg. genügenden Menge W. gel. Die Lsg. wird, bis Kaliumarsenit auszufallen beginnt, mit A. und dann mit 460 g n-Propyljodid versetzt und das Gemisch in verschlossener Flasche einige Tage stehen gelassen. Dann wird der A. und durch eine unvermeidliche Nebenrk. entstandener Äthylpropyläther abdestilliert, HCl bis zu beginnender Fällung zugesetzt und Chlor eingeleitet, bis das zuerst entstehende weiße Doppelsalz gel., und alles Jod ausgefällt ist. Aus dem Filtrate wird durch Magnesiamischung in der Kälte das Arseniat u. aus dem Filtrate hiervon durch Kochen mit mehr Magnesiamischung n-Propylarsonsäure als Mg-Salz ausgefällt. Aus dem Mg-Salz wird durch Einw. der berechneten Menge H_2SO_4 und Extraktion mit A. die freie S. erhalten. Nadeln (aus A.), F. 125°, ll. in W. und A., 100 Tle. W. lösen bei 26° 43 Tle., unl. in Ä. Wird das Mg-Salz in verd. HCl gel. und H_2S eingeleitet, so entsteht *n-Propylarsindisulfid,* $C_3H_7AsS_2$. Dickes, hellgelbes Öl, das unterhalb —10° zu einer gummösen M. erstarrt. D. 1,8. — *Isoamylarsonsäure,* $C_5H_{11}AsO(OH)_2$, wurde analog wie die n-Propylarsonsäure erhalten. Perlmutterglänzende Kristallschuppen, F. 194°, 100 Tle. W. lösen bei 28° 0,82 Tle., 100 Tle. A. (95%ig) bei 21° 2,20 Tle. Unl. in Ä. Wird analog wie n-Propylarsonsäure in *Isoamylarsindisulfid,* $C_5H_{11}AsS_2$, übergeführt. Hellgelbes, visköses Öl, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt und nicht unzers. destillierbar ist.

Am leichtesten von allen Arsonsäuren kann nach der angegebenen Methode *Benzylarsonsäure,* $C_6H_5CH_2AsO(OH)_2$, erhalten werden. Lange, glänzende Nadeln, F. 167°, 100 Tle. W. lösen bei 22,5° 0,34 Tle., bei 27° 0,39 Tle., bei 97° 3,5 Tle., 100 Tle. A. (95%ig) bei 23° 0,87, bei 70° 5,91 Tle. — *Benzylarsindisulfid,* $C_6H_5CH_2AsS_2$, gelbes, in seinen Eigenschaften den beschriebenen Disulfiden sehr ähnliches Öl. In HNO_3 löst es sich sehr leicht unter B. von freiem S und Stickoxyden. Beim Erhitzen gibt es H_2S ab und bildet As_2O_3 und Stilben. Benzylarsonsäure gibt beim Erhitzen Benzylalkohol, Benzaldehyd, Stilben, W. u. As_2O_3. Im Gegensatz zu den entsprechenden SS. der Fettreihe wird Benzylarsonsäure durch Mineralsäuren leicht zers. Bei Einw. von konz. HCl wird Benzylchlorid und As_2O_3 gebildet, während bei Einw. von H_2SO_4 als Zersetzungsprodd. Dibenzyl, Benzaldehyd und As_2O_3 entstehen. — Auch die Zers., welche die Mg-Salze der Äthyl- und n-Propylarsonsäure beim Erhitzen erleiden, wurde eingehender untersucht. Bei dem ersteren wurden neben MgO, metallischem As und W. als gasförmige Zersetzungsprodd. Methan u. Äthylen gefunden, während bei dem letzteren die gasförmigen Prodd. H_2, Methan, Äthylen und Propylen enthalten.

Vff. haben sodann durch eine Reihe von Vorverss. festgestellt, daß auch noch andere Arsonsäuren durch die Meyersche Rk. (Einw. von Halogenverbb. auf Kaliumarsenit) leicht dargestellt werden können. Die Löslichkeit u. die FF. der von den Vff. untersuchten SS. sind am Schlusse der Abhandlung in einer Tabelle zusammengestellt, der noch folgendes zu entnehmen ist: *Äthylarsonsäure* (F. 99,5°), 100 Tle. W. lösen bei 27° 70 Tle., bei 40° 112 Tle., 100 Tle. A. (95%ig) bei 25° 39,4 Tle. *Phenylarsonsäure* (F. 158°), 100 Tle. W. lösen bei 28° 3,25 Tle., bei 41° 4,82 Tle., bei 52° 8,52 Tle., bei 84° 24 Tle., 100 Tle. A. lösen bei 26° 15,51 Tle., bei 68° 55,40 Tle. *Methylarsinsäure,* $(CH_3)_2AsO(OH)$, 100 Tle. W. lösen bei 22° 82,9 Tle. *Phenylarsinsäure,* $(C_6H_5)_2AsO(OH)$ (F. 164°), 100 Tle. W. lösen bei 27° 0,28 Tle.,

100 Tle. A. bei 22° 11,80 Tle., bei 55° 57,70 Tle. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 347—61. März 1906. [27/12. 1905.] Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.)
ALEXANDER.

André Kling, *Über die Ketonalkohole C_4.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad des sciences s. C. **1905**. II. 116 u. 117.) Nachzutragen ist folgendes. *Semicarbazon des Propionylcarbinols*, $C_2H_5 \cdot C(CH_2OH) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, F. 135—136° (MAQUENNEscher Block), 150—151° (Hg-Bad). — *Semicarbazidpropionylcarbinolat*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O$, F. 80°. — *Propionylcarbinolformiat*, n_D^{17} = 1,4242. — *Methylacetol*, n_D^{15} = 1,4194. — *Semicarbazon des Methylacetols*, $C_6H_{11}O_2N_3$, F. 184—185° (MAQUENNEscher Block), 199—200° (Hg-Bad). — Die Ester des Methylacetols existieren, wie diejenigen des Acetols und Propionylcarbinols nur in der Ketonform. (Bull. Soc. Chim Paris [3] **35**. 209—16. 20/3. École de phys. et de chim. Lab. von HANRIOT.)
DÜSTERBEHN.

Andrea Angel, *Cuproformiat.* Die von JOANNIS (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1498; C. **1904**. II. 305) als *Cuproformiat* beschriebene Verb. $(HCOO)_2Cu_2$, $4NH_3$, $^1/_2H_2O$ mufs als *Ammoniumcuproformiat* bezeichnet werden. Dem Vf. ist es gelungen, das wahre *Cuproformiat*, $(HCOO)_2Cu_2$, darzustellen. Infolge der leichten Zersetzlichkeit der Verb. ist die Darst. schwierig u. erfordert ein genaues Innehalten der angegebenen Konzentrationen und gewisser Vorsichtsmafsregeln sowie zweckmäfsig die im Original abgebildeten App. In einer Lsg. von 30 g Ammoniumformiat in 10 ccm W. werden unter einer Schicht PAe. 9 g reines Cuprooxyd unter Erwärmen u. Zusatz der gerade nötigen Menge (höchstens 11 ccm) Ammoniak (D. 0,880) gelöst. Die blaue Fl. wird mit dem halben Vol. einer Lsg. von 136 g Ammoniumformiat in 100 ccm W. verdünnt und filtriert. Dann wird mit dem zehnfachen Vol. A. verdünnt u. allmählich mit wss. Ameisensäure (D. 1,15) versetzt (für 15 ccm der blauen Fl. ca. 8 ccm) bis die Fl. grün geworden ist. Beim Abkühlen kristallisiert das Salz aus, wird in einer Wasserstoffatmosphäre filtriert und mit Ameisensäureäthylester gewaschen. Farblose, leicht zersetzliche Nadeln. Zers. sich an feuchter Luft schnell unter Orangerotfärbung (B. von Cuprooxyd). Mit W. entsteht sofort Cuprooxyd u. Ameisensäure, mit Sodalsg. tritt Aufschäumen, mit Ammoniak Zers. unter Zischen ein. Verd. Schwefelsäure gibt einen Nd. von metallischem Kupfer. Ähnlich, aber langsamer wirkt verd. Ameisensäure. Im Exsikkator über Schwefelsäure scheint das Salz unbegrenzt haltbar zu sein. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 58—59. 23/2.; J. Chem. Soc. London **89**. 345—50. März. Oxford. Dr. LEEs Lab. Christ Church.)
POSNER.

H. C. Biddle, *Über Derivate der Formhydroxamsäure und die Existenzfähigkeit von Knallsäureestern. II.* In der ersten Mitteilung (Amer. Chem. J. **33**. 60; C. **1905**. I. 590) hat Vf. die Darst. von *Methylformylchloridoxim*, $CH_3ON : CHCl$, beschrieben. Bei der Einw. von KOH auf eine Lsg. dieses Esters in Ä. oder Lg. tritt ein starker, isonitrilartiger Geruch auf, woraus Vf. auf die B. von Knallsäuremethylester, $CH_3ON : C$, geschlossen hatte. Bei weiterer Prüfung dieser Rk. hat sich herausgestellt, dafs die fragliche Substanz in Wirklichkeit *Diiminooxalsäuremethylester*, $HN : C(OCH_3)C(OCH_3) : NH$, ist, u. dafs aufserdem unter anderen Prodd. *Cyaniminokohlensäuremethylester*, $HN : C(OCH_3)CN$, und die K-Salze der Blausäure, Cyan- u. Oxalsäure gebildet werden. Da die B. dieser Reaktionsprodd. nicht auf eine molekulare Umlagerung des Knallsäuremethylesters zurückgeführt werden kann, tritt augenscheinlich ein vollkommener Zerfall des Methylformylchloridoxims ein. Wahrscheinlich geht die B. der genannten Prodd. in der folgenden Weise

vor sich. Es wird primär Knallsäureester, der sich zu dem Doppelmolekül $CH_3ON:C:C:NOCH_3$ kondensiert und dieses wird sofort entsprechend der Gleichung:

$$3(CH_3ONC)_2 + 4H_2O = 6CH_3OH + H_2C_2O_4 + N_2 + 2C_2N_2$$

in Methylalkohol, Oxalsäure und Cyan dissociiert. Diese Dissociationsprodd. vereinigen sich dann wieder zu den isolierten Prodd. Da demnach Knallsäureester sehr leicht dissociiert werden, ist nicht zu erwarten, daſs sie durch eine so drastische Rk., wie die Abspaltung von HCl aus Formylchloridoximestern, dargestellt werden können.

Experimentelles. *Diiminooxalsäuremethylester* und *Cyaniminokohlensäureester* wurden synthetisch, analog wie die entsprechenden Äthylester (vergl. Nef, Liebig's Ann. **287**; C. **95**. II. 596), dargestellt. In eine Lsg. von 50 g KCN in 300 g W. u. 100 g Methylalkohol wird bei 0 bis —5° ein ziemlich schneller Strom von Chlor eingeleitet, bis die Lsg. schwach alkal. oder neutral geworden ist. Die Lsg. wird dann mit Ä. extrahiert, das Ä.-Extrakt mit W. gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und fraktioniert, bei vermindertem Drucke destilliert. *Cyaniminokohlensäuremethylester*, $HN:C(OCH_3)CN$, Kp_{22}. 33—34° ist die Hauptfraktion. Farblose, leicht bewegliche Fl. von eigentümlichem, unangenehmem, an Isonitril erinnerndem Geruche, wl. in W., verharzt nach kurzer Zeit. Als zweites Prod. der Rk. wird in geringerer Menge *Diiminooxalsäuremethylester*, $HN:C(OCH_3)C(OCH_3):NH$, gewonnen. Farblose Platten, F. 29,5—30,5°, Kp_{22}. 54—55°. Hat einen eigentümlichen, süſslichen Geruch u. ist beständiger, als der Cyaniminokohlensäureester, verharzt aber auch beim Stehen. Durch konz. HCl wird der Ester zu Methylalkohol, NH_3 und Oxalsäure verseift, beim Zusatz zu gut gekühlter, verd. HCl (1 : 10) wird er in NH_3 und *Oxalsäuremethylester* (F. 54°) gespalten. Die geringe Menge Diiminooxalsäuremethylester (0,5 g), die aus den Prodd. der Einw. von KOH auf Methylformylchloridoxim isoliert wurde, konnte nicht vollkommen von Spuren Cyaniminokohlensäureester befreit u. darum nicht in fester Form erhalten werden. Er stimmt aber in seinem sonstigen Verhalten vollkommen mit dem synthetisch gewonnenen Ester überein. Daſs der Diiminooxalsäureester durch Einw. von KOH auf primär gebildeten Cyanmethyliminokohlensäureester entsteht (vergl. Nef, l. c.), wurde durch einen besonderen Versuch nachgewiesen. (Amer. Chem. J. **35**. 346—53. April. [10/1.] Berkeley. Univ. of California.) Alexander.

A. Courtot, *Über die Dehydratation der β-Alkyloxypivalinsäuren. II.* (Forts. von S. 999.) Dehydratation des Äthyloxypivalinsäureäthylesters: Zur Darst. des Äthyloxypivalinsäureäthylesters kondensiert man 40 g Propanal allmählich mit 100 g Bromisobuttersäureäthylester in Ggw. von 100 g Bzl. und 40 g geraspeltem Zink. Durch Verseifen des rohen Esters, Kp_{18}. 105—109°, mittels alkoh. Kalilauge erhält man die freie *Äthyloxypivalinsäure*, $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH$, Kristalle aus sd. Ä., F. 94°, Kp_{15}. 150—151°, wl. in den üblichen Lösungsmittel. $(C_7H_{13}O_3)_2Ca\cdot 2H_2O$, Nadeln aus sd. A., swl. in W. $(C_7H_{13}O_3)_2Cu$, dunkelgrüne Nadeln aus sd. Bzl., unl. in W., l. in A. — *Äthyloxypivalinsäureäthylester*, $C_9H_{18}O_3$, durch Esterifizierung der reinen S. mittels A. u. HCl-Gas, zähe Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{20}. 106°. — *Äthylacetoxypivalinsäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CHOCOCH_3\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5$, aus dem Ester und Acetylchlorid, Kp_{27}. 127—128°. — *Äthyloxypivalinsäurephenylurethan*, $C_{14}H_{19}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CHOCONHC_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH$, Nadeln aus sd. W., F. 100—101°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Bzl., PAe. und W.

Bei der Einw. von P_2O_5 auf Äthyloxypivalinsäureäthylester entsteht Dimethylpropenylessigester in einer Ausbeute von 60% neben 20% *Dimethylvalerolakton*, F. 52°, Kp. 197—198°. — *Dimethylpropenylessigsäure*, $C_7H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C$

$(CH_3)_2 \cdot COOH$, durch Verseifen des rohen Esters mittels alkoh. Kalilauge und Zers. des K-Salzes bei 0°, bewegliche Fl., Kp_{24}. 119°, F. —17°. $(C_7H_{11}O_2)_2Ca \cdot 2H_2O$, Nadeln aus A., unl. in W., verlieren ihr Kristallwasser zum Teil im Vakuum, völlig bei 110°. $(C_7H_{11}O_2)_2Pb \cdot 2H_2O$, Nadeln aus A., unl. in W. $(C_7H_{11}O_2)_2Zn$, Nadeln aus A., unl. in Wasser. Benzylaminsalz, $C_7H_{12}O_2 \cdot C_7H_9N$, Kristalle aus sd. Ä., F. 90°. — *α,α-Dimethyl-β-bromvalerolakton*, $C_7H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot CH \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O$, aus 2 At. Brom und 1 Mol. Dimethylpropenylessigsäure in Chlf.-Lsg. bei 0°, Kristalle aus Äther, F. 90°, Kp_{30}. 120°. — *Dimethylpropenylessigsäureäthylester*, $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, durch Esterifizierung der reinen S. mittels A. und H_2SO_4, farblose, bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 162°. — *Dimethylpropenylessigsäurechlorid*, $C_7H_{11}OCl$, aus der Säure und PCl_5, bewegliche Fl. von stechendem Geruch, Kp_{21}. 56°. — *Dimethylpropenylacetamid*, $C_7H_{13}OH$, Blättchen aus Ä. + PAe., F. 88°, l. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Dimethylpropenylacetanilid*, $C_{13}H_{17}ON$, aus dem Chlorid und Anilin in äth. Lsg., Nadeln aus PAe., F. 56°, l. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Dimethylpropenylacetylphenylhydrazid*, $C_{13}H_{18}ON_2$, Kristalle aus Äther, F. 125—126°. — *Dimethylpropenylacetylbenzylamid*, $C_{13}H_{19}ON$, durch 6-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen S. und Benzylamin im Ölbade auf 180°, zähe Fl., Kp_{20}. 190°.

Durch Reduktion mittels Na geht der Dimethylpropenylessigsäureester in *Dimethyl-2,2-penten-3-ol-1*, $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$, zähe Fl. von ziemlich angenehmem Geruch, Kp. 150°, über. — *Dimethylpentenylacetat*, $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OCOCH_3$, Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 167—168°. — Die Dimethylpropenylessigsäure ist identisch mit der von PERKIN und SMITH durch Zers. der α,α,γ-Trimethylglutakonsäure erhaltenen *Krotonyldimethylessigsäure*. (Bull. Soc. Chim Paris [3] **35**. 217—23. 20/3. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

H. Copaux, *Kristallographische Beschreibung der alkalischen Kobaltioxalate*. (Vergl. S. 125.) $(NH_4)_6Co_2(C_2O_4)_6 + 6H_2O$ ist monoklin, isomorph den Ammoniumoxalaten von Al, Cr und Fe, 1,0017 : 1 : 0,3929, β = 92° 44′. — $K_6Co_2(C_2O_4)_6 + 7H_2O$. Triklin, 0,5963 : 1 : 0,6590, α = 88° 22′, β = 91° 42′, γ = 101° 23′. — $Rb_6Co_2(C_2O_4)_6 + 8H_2O$. Rhombisch, 1,1485 : 1 : 2,5960. — $Na_6Co_2(C_2O_4)_6 + 10H_2O$. Monoklin, isomorph den Na-Oxalaten von Al, Cr und Fe, 1,398 : 1 : 1,293, basale Spaltbarkeit (WYROUBOFF fand bei diesen Salzen 9, ROSENHEIM 9,5 H_2O). — $Li_6Co_2(C_2O_4)_6 + 12H_2O$. Triklin, isomorph dem Li-Oxalat von Al u. Cr, 1,0177 : 1 : 0,7885, α = 94° 22′, β = 81°, γ = 109° 4′. — $K_5Na_{19}Co_8(C_2O_4)_{24} + 32H_2O$. Pseudoreguläre Leucitoeder, den entsprechenden Al- und Cr-Oxalaten isomorph. — $Rb_3Na_3Co_2(C_2O_4)_6 + 5H_2O$. Monoklin, dem entsprechenden Al-Oxalat isomorph, 1,2211 : 1 : 0,8758, β = 91° 38′. — $(NH_4)_3Na_3Co_2(C_2O_4)_6 + 7H_2O$. Monoklin, aber wegen starker Streifung nicht meſsbar. (Bull. Soc. franç. Minéral. **29**. 67—76. März.) HAZARD.

Arthur Rosenheim und **Wilhelm Stadler**, *Über Verbindungen des Thiocarbamids und Xanthogenamids mit Salzen des einwertigen Kupfers*. Da V. KOHLSCHÜTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1151; C. **1903**. I. 1177) die Ergebnisse von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM (Z. f. anorg. Ch. **34**. 62; C. **1903**. I. 699) im wesentlichen bestätigte, in einigen Punkten jedoch zu einer von ihnen abweichenden Auffassung kam, so revidierten die Vff. die zu den verschiedenen Annahmen führenden Punkte. Sie bestätigten mit der Darst. von komplexen Thiocarbamid- und Xanthogenamidverbb., daſs die *Koordinationszahl* des *einwertigen Kupfers* 3 ist, daſs die Verbindungsreihe $[CuThi_3]R$ (Thi = Thiocarbamid oder Thioharnstoff, R = einwertiges Anion, Xd = Xanthogenamid) den „Grenztypus“ darstellt, und

dafs in diesen Verbb. Thioharnstoff trotz der zwei in ihm enthaltenen NH_2-Gruppen nur eine Koordinationsstelle besetzt. — Zur Erklärung der anormalen Leitfähigkeitswerte der Verbb. [$CuThi_3$]R angestellte Leitfähigkeitsmessungen mit ganz reinem, dreimal umkristallisierten $Cu(CSN_2H_4)_3 \cdot Cl$ bei 25° lieferten Werte, die mit den von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM erhaltenen ziemlich gut übereinstimmten. Beim Vergleich mit der Leitfähigkeit der von KOHLSCHÜTTER dargestellten Verbindung $\left[Cu^{(CSN_2H_4)}_{H_2O}\right]NO_3$ ergab sich nach Einsetzung der Korrektur, die der Unterschied von Cl und NO_3 als Anion notwendig macht, dafs die Werte beider Reihen mit wachsender Verdünnung nahezu identisch werden, was als Stütze für die Ansicht gelten kann, dafs [$CuThi_3$]Cl in wss. Lsg. in das Salz [$CuThi_2H_2O$]R und freien Harnstoff gespalten ist. Es scheint, dafs in den wss. Lsgg. aller dieser Kupferthioharnstoffverbb. allmählich komplizierte Zerss. vor sich gehen, sie nehmen erst eine gelbliche Färbung an und scheiden nach mehreren Tagen Kupfersulfid ab; höchstwahrscheinlich bildet sich dabei, wie bei Einw. von Ag- und Pb-Salzen auf Thioharnstoff, in der Lsg. Cyanamid. Bei der Ausfällung des Trithiocarbamidchlorids aus seinen Lsgg. durch konz. Lsgg. von Metallchloriden (KCl und $BaCl_2$) wurde auch neuerdings die Verb. unverändert konstatiert, entgegen KOHLSCHÜTTER, der hierbei die Verb. [$CuThi_2$]Cl erhalten haben will.

Mit *Xanthogenamid* konnte die Verb. $CuXd_4Cl$ von DEBUS (LIEBIGs Ann. **82**. 262) nicht erhalten werden. Die Trixanthogenamidverbb. sind in Lsg. nur bei Ggw. von überschüssigem Xanthogenamid beständig und zerfallen sonst in Di- und Monoxanthogenamidverbb., besonders in stark dissociierenden Lösungsmitteln (der Zerfall nimmt mit steigender Konzentration allmählich ab); aber auch in schwach oder nicht dissociierenden Lösungsmitteln werden dadurch die Resultate von Molekulargewichtsbestst. meist illusorisch. Zum Schlufs werden die molekularen Leitfähigkeiten von absolut alkoh. Lsgg. von Xanthogenamid, $CuXd_3Cl$, $CuXd_2Cl$ und CuXdCl, bei 25° angegeben; von ihnen scheint CuXdCl in A. am stärksten elektrolytisch dissociiert zu sein.

Verb. $Cu[CS(NH_2)OC_2H_5]_3Cl$; aus 4—6 Mol. Xanthogenamid in sd. alkoh. Lsg. beim Eintragen von 1 Mol. Cuprochlorid; farblose Blättchen (aus Bzl.), F. 111°; ll. in A. und Bzl., l. in Ä. — *Verb.* $Cu[CS(NH_2)OC_2H_5]_2Cl$; man löst CuCl in einer alkoh. Lsg. von 2 Mol. Xanthogenamid; weifse Nadeln (aus Bzl.), F. 119°; Löslichkeit wie bei der vorigen Verb.; leichter zersetzlich unter Abscheidung von Kupfersulfid. — *Verb.* $Cu[CS(NH_2)OC_2H_5]Cl$; man sättigt eine alkoh. Xanthogenamidlsg. mit CuCl; perlmutterglänzende, kleine Pyramiden (aus A.), F. 126—127°; 0,5 Tle. lösen sich bei 15° in 100 Tln. A., 0,3 Tle. in sd. Bzl.; l. in Aceton und Ä., weniger l. als die beiden vorigen Salze. — Die Bromide wurden auf dem gleichen Wege dargestellt wie die Jodide. — *Verb.* $Cu[CS(NH_2)OC_2H_5]_3Br$; kleine Platten (aus Bzl.), F. 94—95°. — *Dibromverb.*; Nadeln, zers. sich schon in Benzollsg. sehr leicht unter B. von Kupfersulfid. — *Verb.* $Cu[CS(NH_2)OC_2H_5]Br$; mkr. Prismen, zersetzlicher als das Chlorid. — *Verb.* $Cu[CS(NH_2)OC_2H_5]_3J$; blätterige M. (aus absol. A.), F. ca. 112°; zerfällt beim Kristallisieren aus Bzl. leicht in die *Dixanthogenamidverb.* $Cu[CS(NH_2)OC_2H_5]_2J$ (entsteht auch durch Lösen äquimolekularer Mengen der Mono- und Trixanthogenamidverb. in absol. A.; prismatische Nadeln, F. 118°) und in die *Verb.* $Cu[CS(NH_2)OC_2H_5]J$; entsteht auch beim Absättigen einer 5%ig. alkoh. Xanthogenamidlsg. in der Siedehitze mit Kupferjodid; Nadeln (aus A.), wl. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 1—12. 31/3. [16/2.*] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) BLOCH.

Arthur Rosenheim u. Viktor J. Meyer, *Über die Thiocarbamidverbindungen zweiwertiger Metallsalze.* Wie einwertige Metallsalze (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, Z. f. anorg. Ch. **34**. 62; C. **1903**. I. 699) bilden auch die Salze zweiwertiger Elemente

mit *Thioharnstoff* Verbb. komplexer Kationen. Die Beständigkeit der Komplexe nimmt, soweit aus den allgemeinen Eigenschaften, wie den Löslichkeitsverhältnissen der Verbb. im Vergleiche mit denjenigen der Komponenten, sowie den Werten für die molekulare Leitfähigkeit in wss. und alkoh. Lsg. qualitativ gefolgert werden kann, in folgender Reihe ab: Hg, Pb, Cd, Zn, Co, Ni, Fe, Mn, Ca, weicht also wie bei anderen Reihen von Komplexverbb. (ROSENHEIM, DAVIDSOHN, Z. f. anorg. Ch. **41**. 231; C. **1904**. II. 1107) in der Stellung von Fe¨, Cd¨ u. Z¨ von der Anordnung nach der ABEGG-BODLÄNDERschen Elektroaffinitätstheorie ab. Die Zus. der erhaltenen Verbb. entspricht zumeist einfachen Typen ohne bestimmte Gesetzmäfsigkeit; einige mit sehr komplizierten Formeln werden sich kaum ohne weiteres in die WERNERsche „Koordinationshypothese" einordnen lassen.

Thioharnstoff ist in alkoh. Lsgg. praktisch ein Nichtleiter; $\mu_s = 0{,}018$. — *Verb.* $Hg(CSN_2H_4)Cl_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$; man erhitzt molekulare Mengen von *Merkurichlorid* und Thioharnstoff, in W. gelöst, kurze Zeit auf dem Wasserbad. — Nadeln, F. 234° unter Zers., wl. in W.; zers. sich beim Umkristallisieren aus W. unter Abscheidung von HgS. — *Verb.* $Hg(CSN_2H_4)_2Cl_2$, aus 2 Mol. Thioharnstoff und 1 Mol. $HgCl_2$ in wss. Lsg.; mkr. Nd.; F. 250° unter Schwarzfärbung, swl. in W., l. in HCl. — *Verb.* $Hg(CSN_2H_4)_4Cl_2$; man löst die Verb. $Hg(SCN_2H_4)_2Cl_2$ in wss. Lsg. von Thioharnstoff; weifse, prismatische Kristalle, sintern bei 140°; F. 182°, ll. in W. — *Verb.* $Hg(CSN_2H_4)_2J_2$; man trägt in eine sd. Lsg. von 4 Mol. Thioharnstoff 1 Mol. *Merkurijodid* ein; weifse Kristalle (aus A.). — *Verb.* $Hg(CSN_2H_4)J_2$; man trägt in eine sd. Lsg. von 2 Mol. Thioharnstoff 1 Mol. HgJ_2 ein; gelbe Kristalle (aus A.), F. 135°, unl. in W. — *Verb.* $Hg(CSN_2H_4)_2(CN)_2$; man löst 2 Mol. Thioharnstoff in einer Lsg. von 1 Mol. *Quecksilbercyanid*; weifse Nadeln; F. 181° unter Zers.; swl. — *Verb.* $Hg(CSN_2H_4)(CN)_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$; man löst molekulare Mengen beider Komponenten in sd. W.; weifse Kristallschuppen; zers. sich beim Umkristallisieren aus W. leicht unter Entw. von HCN; zers. sich bei 160°, ohne zu schm. — *Verb.* $Hg(CSN_2H_4) \cdot (SCN)_2$; man trägt in eine sd. Lg. von 2 Mol. Thioharnstoff 1 Mol. *Quecksilberrhodanid* allmählich ein. Weifse Nadeln (aus absol. A.). — *Verb.* $Hg(CSN_2H_4)_2SO_4$; aus der Verb. $Hg(CSN_2H_4)_4Cl_2$ und Alkalisulfat; quadratische Tafeln; ebenso entstand mit Alkalichromat ein in gelben Nadeln kristallisierendes Chromat, mit Alkalinitrat ein in Nadeln sich ausscheidendes Nitrat.

Verb. $Pb(CSN_2H_4)_2Cl_2$; man sättigt eine sd. Thioharnstofflsg. mit Bleichlorid, solange dieses noch leicht in Lsg. geht; weifse Nadeln. — *Verb.* $Pb(CSN_2H_4)_2Br_2$; gelblichweifse Nadeln. — *Verb.* $Pb(CSN_2H_4)_2J_2$; tiefgelbe Nadeln. — *Verbindung* $Pb(CSN_2H_4)_4(SCN)_2$; aus einer mit *Bleirhodanid* in der Siedehitze abgesättigten Thioharnstofflsg.; weifse Nadeln. — *Verb.* $Pb_2(CSN_2H_4)_{11}(NO_3)_4$; aus einer warmen, wss. Lsg. von 2 Mol. Thioharnstoff u. 1 Mol. *Bleinitrat*; weifse, beständige Nadeln (aus W. oder verd. HNO_3); in der Mutterlauge dieser Verb. findet sich die *Verb.* $Pb(CSN_2H_4)_2(NO_3)_2$; Prismen. — Kadmiumverbb.: *Verb.* $Cd(CSN_2H_4)_2(SCN)_2$; gelblichweifse Nadeln. — *Verb.* $Cd(CSN_2H_4)_2SO_4$; weifse Prismen (aus W.). — *Zinkthioharnstoffnitrat*, $Zn(CSN_2)_4(NO_3)_2$; glänzende, weifse Blättchen (aus W.). — *Verb.* $Zn(CSN_2H_4)_2(SCN)_2$; feine Nadeln. — *Verb.* $Zn(CSN_2H_4)_2SO_4$; weifse Tafeln. — Kobaltverbindungen: *Verbindung* $Co_2(CSN_2H_4)_7Cl_4$; aus einer wss. Lsg. von 2 Mol. Thioharnstoff u. 1 Mol. *Kobaltochlorid*; blauschwarze Kristalle. — *Verb.* $Co_2(CSN_2H_4)_4(NO_3)_2$; blaugrüne Kristalle. — *Verb.* $Co_2(CSN_2H_4)_3(SO_4)_2$; man trägt in sd., alkoh. Thioharnstofflsg. feingepulvertes Kobaltsulfat ein; tiefblaues Kristallpulver, l. in W. mit roter Farbe. — *Verb.* $Co(CSN_2H_4)_2(SCN)_2$; aus dem komplexen *Kobaltoammoniumrhodanid* (zu dessen Darstellung schüttelt man die wss. Lsg. eines Co-Salzes und überschüssigen Rhodanammons mit Essigester aus) oder *Kobaltrhodanid* und Thioharnstoff; seideglänzende, braune Nadeln, l. in W. mit kobaltroter, in absol. A. mit tiefblauer Farbe. — Nickelverbb.: *Verbindung*

$Ni_3(CSN_2H_4)_7Cl_4$; man löst etwas mehr als 2 Mol. Thioharnstoff und 1 Mol. *Nickelchlorid* in W.; gelbbraune Kristalle. — *Verb. $Ni(CSN_2H_4)_6(NO_3)_2$*; grüngelbe Prismen. — *Verb. $Ni(CSN_2H_4)_4(SCN)_2$*, aus Nickelammoniumrhodanid u. Thioharnstoff in amylalkoh. Lsg.; grüngelbe Nadeln, swl. in k. W.; wird durch sd. W. zers.

Ferroverbb.: *Verb. $Fe(CSN_2H_4)_4Cl_2$*; beim Eintragen von $FeCl_2$ in eine kochende Lsg. von Thioharnstoff und A.; grüne Kristalle. — *Verb. $Fe(CSN_2H_4)_3 \cdot (SCN)_2$*, aus einer alkoh. Lsg. von Natriumeisenhexarhodanid beim Kochen unter Zusatz von Thioharnstoff; hellgrüne Nadeln. — Manganverbb.: *Verbindung $Mn(CSN_2H_4)_4Cl_2$*; beim Eintragen von $MnCl_2$ in eine sd., alkoh. Lsg. von Thioharnstoff; weifse, glitzernde Blättchen. — *Verb. $Mn(CSN_2H_4)_2(SCN)_2$*; aus einer alkoh. Lsg. von $Mn(SCN)_2$ u. Thioharnstoff; gelblichweifse Nadeln. — Erdalkaliverbb.: *Verb. $Ca(CSN_2H_4)_3Cl_2 \cdot 6H_2O$*; aus einer absolut alkoh. Lsg. von 1 Mol. $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ u. 1 Mol. Thioharnstoff; Nadeln, wird durch W. in die Komponenten gespalten. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 13—27. 31/3. [16/2.*] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) Bloch.

Arthur Rosenheim und **Victor J. Meyer**, *Notiz über die Absorptionsspektra von Lösungen isomerer komplexer Kobaltsalze.* Die im vorstehenden Referat beschriebenen komplexen Metallthioharnstoffrhodanide sind teilweise (Hg-, Co-, Zn-Verbb.) isomer zu schon länger bekannten Ammoniummetallrhodaniden. Dieser Isomerie liegt die Isomerie des Thioharnstoffs mit dem Ammoniumrhodanid zu Grunde, so dafs die eine Reihe komplexe Kationen, die andere komplexe Anionen enthält. Die Vff. untersuchten nun die Absorptionsspektra der absolut-alkoh. tiefblauen Lsgg. verschiedener Verdünnungsgrade der isomeren Co-Verbb. $Co(CSN_2H_4)_2(SCN)_2$ und $(NH_4)_2Co(SCN)_4$. Dabei zeigte sich, dafs die Spektra des *Ammoniumkobaltorhodanids* trotz aller Verdünnungen, von $^1/_{16}$- bis $^1/_{512}$-n., die Farbe nicht ändern, sondern nur die Intensität, so dafs in den Lsgg. bei allen Verdünnungen das gleiche färbende Ion, $Co(SCN)_4''$, besteht, und dafs konstitutive Veränderungen nicht vor sich gehen. Beim *Kobaltthioharnstoffrhodanid* dagegen, bei welchem die Intensität der Blaufärbung bedeutend schwächer ist, treten schon bei der zweiten Verdünnung ($^1/_{64}$-n.) neue Maxima auf, das Spektralbild ändert sich auch der Qualität nach, so dafs schon bei relativ starker Konzentration neue färbende Ionengattungen anzunehmen sind. Die Zers. des komplexen Anions könnte dabei so vor sich gehen, dafs als färbender Stoff in der Lsg. nunmehr das einfache *Kobaltrhodanid* vorhanden wäre. Merkwürdigerweise zeigt aber das Absorptionsspektrum von reinem $Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ in alkoh. Lsg. aufserordentliche Ähnlichkeit gerade mit dem komplexen Ammoniumkobaltorhodanid, es ist nur viel schwächer gefärbt als das letztere, u. die Absorptionsgebiete verschwinden schneller bei ihm. Dagegen besteht wieder auffallende Gleichheit (in Bezug auf Lage der Absorptionsgebiete und Intensität) zwischen dem Spektrum des Kobaltothioharnstoffrhodanids und dem des *Kobaltochlorids*, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Eine treffende Erklärung für dieses Verhalten läfst sich bis jetzt nicht geben, auch die molekulare Leitfähigkeit dieser Verbb. in alkoh. Lsgg. gibt keine weiteren Vergleichspunkte für ihre Konstitution, das *Ammoniumdoppelrhodanid* ist auch in alkoh. Lsg. ein starker Elektrolyt, μ_{32} 39,1, μ_{512} 72,9, Kobaltchlorid ist schwächer dissociiert, aber immerhin noch ein guter Leiter, die beiden anderen Verbb. sind noch weniger dissociiert. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 28—33. 31/3. [16/2.*] Berlin N. Wissensch.-chem. Lab.) Bloch.

Jaroslav Milbauer, *Die Einwirkung einiger Gase auf Sulfocyankalium bei höheren Temperaturen.* (Vgl. Z. f. anorg. Ch. **42**. 433; C. **1905**. I. 358.) Die Blaufärbung von KCNS beim Erhitzen auf 405° wird durch B. einer blauen S-Modifikation erklärt. Vf. erhitzt KCNS zur Entscheidung der Frage, ob beim Schmelzen

Dissociation stattfindet, in verschiedenen indifferenten Gasen auf Rotglut und höher, um den enstehenden S leichter vom KCN trennen u. nachweisen zu können, ferner unter vermindertem Druck und in Gasen, die bei Rotglut auf KCNS einwirken. — Beim Erhitzen unten vermindertem Druck (150, bezw. 60 mm) in einer am einen Ende geschlossenen, am anderen ausgezogenen und mit einer gekühlten Kugel verbundenen Glasröhre findet keine völlige Dissociation statt; eine Ablagerung von S erfolgt erst bei heller Rotglut, also weit über der Temperatur, bei der das schm. KCNJ sich blau färbt; es entsteht ferner etwas K_2S, wahrscheinlich wegen der Ggw. von etwas O: $2KCNS + O_2 = K_2S + S + 2CO$. Eine ebenfalls gebildete geringe Menge KCN kann durch schwache Dissociation oder Einw. des CO (s. u.) entstanden sein. — *Stickstoff* wirkt bei Rotglut nicht auf KSCN ein; es erfolgt nur unbedeutende Dissociation in KCN + S.

Beim Erhitzen in *Kohlenoxyd* entstehen Spuren von KCN und einer flüchtigen S-Verb., wahrscheinlich COS, was auf eine geringe Dissociation schliefsen läfst. — In *Wasserstoff* entstehen KCN u. K_2S als lichtroter Rückstand, ferner H_2S u. HCN, kein NH_3. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$4KCNS + 8H = 2KCN + K_2S + 3H_2S + 2HCN.$$

Die Einw. von *Wasserdampf* mufste wegen Springens der Glasröhren in einem besonderen App. (s. Original) untersucht werden; sie verläuft nach der Gleichung:

$$4KCNS + 9H_2O = K_2CO_3 + K_2S + 3CO_2 + 3H_2S + 4NH_3.$$

Verd. Lsgg. zers. sich beim Erhitzen in geschlossenen Röhren auf Temperaturen unter 200° nicht; beim Erhitzen von KCNS mit wenig W. auf 200° erfolgt unbedeutende Zers., wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3KCNS + 4H_2O = K_2S + (NH_4)_2S + 2CO_2.$$

Schwefelwasserstoff wirkt unter B. eines roten Rückstandes in folgender Weise ein: $2KCNS + H_2S = K_2S + HCN + 2S$; die Rk. verläuft vielleicht in zwei Phasen: $KCNS = KCN + S$ u. $2KCN + H_2S = K_2S + 2HCN$. — In *Kohlendioxyd* bilden sich neben S annähernd proportionale Mengen von CO und KCNO, letzteres in der rein weifs erscheinenden Schmelze. Es konnte entweder durch teilweise Dissociation und darauffolgende Rk. des KCN mit CO_2 entstehen:

$$KCNS = KCN + S;\ KCN + CO_2 = KCNO + CO,$$

oder es fand nur folgende Rk. statt:

$$KCNS + CO_2 = KCNO + COS;\ COS \rightleftharpoons CO + S.$$

Die Rk. mit *Schwefeldioxyd* verläuft in wenigstens 2 Stufen:

$$2KCNS + 2SO_2 = K_2S + 2CO_2 + 2N + 3S \text{ u. } K_2S + 2SO_2 = K_2SO_4 + 2S.$$

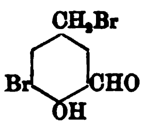
Die 2. Gleichung läfst sich direkt durch Erhitzen von K_2S im SO_2-Strom beweisen, wobei K_2SO_4 als weifser Rückstand bleibt und S wegsublimiert. Da durch Erhitzen des Sulfats mit überschüssigem Schwefel SO_2 u. Sulfid entsteht, gilt die Gleichung: $K_2S + 2SO_2 \rightleftharpoons K_2SO_4 + 2S$, je nachdem S oder SO_2 im Überschufs vorhanden ist. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 46—57. 31/3. [9/2.]) BLOCH.

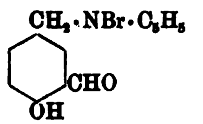
Andrew Jamieson Walker u. **Elizabeth Smith**, *o-Cyanbenzolsulfosäure und ihre Derivate. o-Cyanbenzolsulfochlorid*, $CN\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$, entsteht am besten, wenn man 30 g *Saccharin* mit 70 g PCl_5 am Rückflufskühler 1½ Stde. im Paraffinbad auf 120—140° erhitzt und auf Eis giefst. Die feste Ausscheidung wird mit Ä. extrahiert. Prismatische Kristalle aus Ä. F. 67,5°; ll. in Ä., Chlf., Bzl. Schmeckt

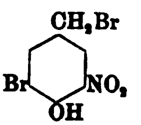
schwach süfs. Löst sich unverändert in h., rauchender HNO_3. Mit NaOH entsteht anscheinend Saccharin zurück. Aus der wss. Mutterlauge des Chlorids erhält man durch Eindunsten *o-Cyanbenzolsulfosäure*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Weifse Nadeln aus W. F. 279—279,5°; l. in viel W. u. A.; wl. in Ä. u. Chlf. — Silbersalz, $C_7H_4O_3NSAg$. Weifser Nd. der am Licht dunkel wird. Die S. liefert mit HNO_3 zwei noch nicht untersuchte Substanzen (F. 255—255,5° u. 140—150°). Reduziert man das Chlorid (15 g) mit Zinkstaub (10 g) und sd. W. (40 ccm), so erhält man *o-Cyanbenzolsulfinsäure*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$. Weifse Nadeln aus h. Eg. + W. F. 226,5—228° (bei 220° Erweichen); swl. in W., A., Ä. und Bzl.; ll. in h. Eg. — Na-Salz. Weifse Nadeln; sll. in W. Enthält Kristallwasser. Die S. liefert mit Brom zwei noch nicht näher untersuchte Verbb. (F. 156—156,5° und 172,5—173°). Salpetrige S. liefert eine gelbe Verb.; vielleicht *o-Cyandibenzsulfohydroxamsäure*, $N[C_6H_4(CN) \cdot SO_2]_2OH$. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 62. 23/2.; J. Chem. Soc. London **89**. 350 bis 357. März. Derby. Techn. College.) Posner.

K. Auwers und **O. Schröter**, *VI. Über Kondensationsprodukte aus organischen Basen und Pseudophenolen mit stark negativen Substituenten.* (Fortsetzung von S. 1155.) 1. Derivate des *m,m-Bromaldehydo-p-oxybenzylbromids* (*3-Brommethyl-5-brom-6-oxybenzaldehyds*) (I.). Zur Darst. des Ausgangsmaterials wurden 10 g Chlormethylsalicylaldehyd (DRP. 114194; C. **1900**. II. 928) in Eg. gelöst u. mit 15,5 ccm einer Lsg. von Brom in Eg. (5 ccm = 1 ccm Br) erwärmt. Kristalle aus Bzl. F. 112—113° (Auwers, Huber, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 128; C. **1902**. I. 464). — *Methylaminderivat*, $C_{17}H_{15}O_4NBr_2 = [C_6H_2(Br)(OH)(CHO) \cdot CH_2]_2NCH_3$. Aus der Bzl.-Lsg. des Pseudophenols (2 Mol.) mit 3 Mol. Methylamin; swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. F. 136—141°. Beständig auf dem Wasserbad, gegen h. NaOH u. k. Eg. Beim Erhitzen mit Eg. entsteht das bekannte *Monoacetat*, $C_6H_2(Br)(OH) \cdot (CHO)CH_2OC_2H_3O$. F. 102°. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das *Diacetat*, $C_{12}H_{11}O_5Br = C_6H_2(Br)(OC_2H_3O)(CHO)CH_2OC_2H_3O$. Sternförmig gruppierte Nadeln. F. 74—75°; sll in den organischen Lösungsmitteln aufser Lg. u. PAe. — *Diäthylaminderivat*, $C_{12}H_{16}O_2NBr = C_6H_2(Br)(OH)(CHO)CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus dem Pseudophenol in k. Bzl. mit 2 Mol. Diäthylamin. Farblose Tafeln und Prismen aus Methylalkohol. F. 146—147° (vorher Erweichen und Rotfärbung); wl. in Lg., zwl. in Eg., zll. in Bzl. Verhält sich wie das Methylaminderivat, nur entsteht mit k. Eg. das *Diphenylmethanderivat*, $C_{15}H_{14}O_4Br_2 = [C_6H_2(Br)(OH)(CHO)-]_2CH_2$. Kristalle aus Bzl. F. 187°. — *Diamylaminderivat*, $C_{18}H_{28}O_2NBr = C_6H_2(Br)(OH) \cdot (CHO) \cdot CH_2N(C_5H_{11})_2$. Farblose Blättchen aus Lg. F. 72—74°; ll. in Chlf. und Bzl.; wl. in A. u. Lg. Zers. sich auf dem Wasserbad langsam. Verhält sich wie das Methylaminderivat, doch entsteht auch mit Essigsäureanhydrid das Monoacetat (F. 102°). — *Methylanilinderivat*, $C_{15}H_{14}O_2NBr = C_6H_2(Br)(OH)(CHO)CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Kristallisiert aus Lg. + Bzl. F. 116—117°. Wird von sd. Alkali nicht verändert. [Anm. Gelegentlich wurde die bromfreie *Pyridinverb.*, $C_{13}H_{12}O_2NBr$ = II., dargestellt. Weifses, krist. Pulver. F. 188—190°; unl. in Bzl.; ll. in Eg. und W. Liefert mit h. Alkali den Alkohol $C_6H_3(OH)(CHO)CH_2OH$.]

2. Derivate des *m,m-Bromnitro-p-oxybenzylbromids* (III.). Das Ausgangsmaterial,

I. 

II. 

III. 

$C_7H_5O_3NBr_2$, wurde aus m-Nitro-p-oxybenzylalkohol mit der äquimolekularen Menge Brom in Eg. beim Erwärmen erhalten. Farblose Nadeln mit 1 Mol. Eg. aus Eg.

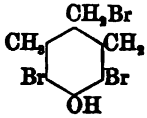
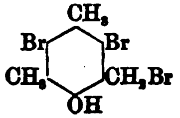
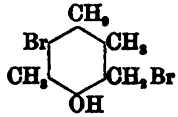
Verlieren bei 50° den Eg. unter Gelbfärbung und haben dann den F. 89—90°; ll. in k. Bzl., Chlf., h. Eg. u. Lg. Beim Lösen in A. tritt HBr-Abspaltung ein. Zur Identifizierung wurden folgende beiden Acetate des *m,m-Bromnitro-p-oxybenzylalkohols* dargestellt. *Monacetat*, $C_9H_8O_5NBr = C_6H_2(Br)(OH)(NO_2)CH_2OC_2H_3O$. Aus dem Bromid beim Kochen mit Eg. und Natriumacetat. Gelbe Prismen und Tafeln aus Eg.; ll. in Bzl. und Chlf.; zll. in h. A. und Eg.; wl. in Lg. F. 112—113°. — *Diacetat*, $C_{11}H_{10}O_6NBr = C_6H_2(Br)(OC_2H_3O)(NO_2)CH_2OC_2H_3O$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus Lg.; ll. in den meisten Lösungsmitteln. F. 58—59°. — *Methylaminderivat*, $C_{15}H_{13}O_6N_3Br_2 = [C_6H_2(Br)(OH)(NO_2)CH_2-]_2NCH_3$; wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Orangerotes Pulver. F. 184—185°. Beständig auf dem Wasserbad, gegen sd. Alkali und k. Eg. Von sd. Eg. sehr wenig zers. Essigsäureanhydrid liefert wahrscheinlich ohne Zers. die zugehörige Acetylverb. — *Diäthylaminderivat*, $C_{11}H_{15}O_3N_2Br = C_6H_2(Br)(OH)(NO_2)CH_2N(C_2H_5)_2$. Orangegelbe Prismen oder Blättchen aus A. F. 164—165; ll. in Aceton; zll. in Bzl. und A.; wl. in Chlf. und Lg. Liefert beim Kochen mit Eg. das oben beschriebene Monoacetat. Wird von sd. Essigsäureanhydrid zers. Beständig gegen sd. Alkali und k. Eg. — *Diamylaminderivat*, $C_{17}H_{27}O_3N_2Br = C_6H_2(Br)(OH)(NO_2)CH_2N(C_5H_{11})_2$. Orangegelbe Blättchen aus A. F. 129—129,5°; ll. in k. Bzl. und Eg.; zll. in Chlf.; zwl. in A. und Lg. Mit sd. Alkali oder k. Eg. tritt keine Zers. ein. Sd. Eg. liefert das Monoacetat vom F. 112—113°, sd. Essigsäureanhydrid das Diacetat vom F. 58—59°. (LIEBIGs Ann. **344**. 257—70. 23/2. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers, *VII. Über einige neue gebromte Pseudophenole.* Über Gewinnung und Eigenschaften der Phenolalkohole, aus denen die drei Bromide hergestellt worden sind, wird später berichtet werden. 1. *Symmetrisches Dibrom-p-oxyhemellithylbromid* (*o,o-Dimethyl-m,m-dibrom-p-oxybenzylbromid*), $C_9H_9OBr_3$ (I.). Je 2 g des entsprechenden Phenolalkohols werden in 10 ccm Chlf. suspendiert und unter Eiskühlung mit 14,2 ccm einer Lsg. von Brom in Chlf. (10 ccm = 3 g Br) versetzt. Blättchen aus Eg. oder Nadeln aus Bzl. F. 140—142°; ll. in den meisten Lösungsmitteln aufser Lg. und PAe.; unl. in wss. Alkali. — *Acetylverb.*, $C_{11}H_{11}O_2Br_3 = C_6(Br)_2(CH_3)_2(OC_2H_3O)CH_2Br$. Entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Blättchen aus A. oder Eg. F. 151—158°. Liefert beim Kochen mit Anilin in Bzl.-Lsg. das *Anilinderivat*, $C_{17}H_{17}O_2NBr_2 = C_6(Br)_2(CH_3)_2(OC_2H_3O)CH_2\cdot NHC_6H_5$. Tafeln aus A. F. 145—146°. Da der Körper in wss. Alkali unl. ist, mit alkoh. KOH aber leicht verseift wird, mufs er ein O-Acetat sein, woraus seine und des Ausgangsmaterials Konstitution hervorgeht (s. das Original). Bei der Verseifung oder direkt aus dem Pseudophenol mit Anilin entsteht *s-Dibrom-p-oxyhemellithylanilin*, $C_{15}H_{15}\cdot ONBr_2$. Nädelchen aus verd. A. oder Lg. F. 146,5°; ll. in Bzl.; zll. in A.; zwl. in Lg. — *Monoacetat des o,o-Dimethyl-m,m-dibrom-p-oxybenzylalkohols*, $C_9H_{12}O_3Br_2 = C_6(OH)(Br)_2(CH_3)_2CH_2OC_2H_3O$, entsteht bei kurzem Kochen des Bromids mit Natriumacetat und Eg. Prismen aus Lg. F. 122—123°; sll. in Bzl.; ll. in A. u. Eg.; unl. in Alkali. Liefert mit Alkoholen oder wss. Aceton unter Abspaltung von Essigsäure die Äther des genannten Alkohols oder diesen selbst. So entsteht beim Kochen mit Methylalkohol der *Methyläther des o,o-Dimethyl-m,m-dibrom-p-oxybenzylalkohols*, $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = C_6(OH)(Br)_2(CH_3)_2CH_2OCH_3$. Nadeln aus verd. Methylalkohol oder Lg. F. 103°; sll. in Bzl. und Eg.; ll. in A.; zll. in Lg. Beim Kochen mit wss. Aceton entsteht, ebenso wie aus dem Bromid *o,o-Dimethyl-m,m-dibrom-p-oxybenzylalkohol*, $C_9H_{10}O_2Br_2 = C_6(OH)(Br)_2(CH_3)_2CH_2OH$. Verfilzte Nadeln aus Bzl. F. 179° nach vorherigem Erweichen; sll. in A.; ll. in Eg.; zwl. in Chlf. und Lg. Das *Diacetat*, $C_{13}H_{14}O_4Br_2$, entsteht aus diesem Alkohol beim Kochen mit Essigsäure-

anhydrid. Sternförmig verwachsene Nädelchen aus Lg. F. 122—124,5°; sll. in Chlf. und A.; ll. in Eg. Bzl.; zwl. in Lg.

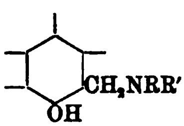
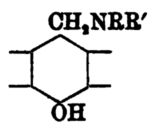
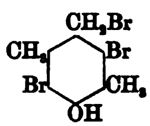
2. *Dibrom-o-oxymesitylbromid*, $C_9H_9OBr_3$ (II.), entsteht aus o-Oxymesitylalkohol beim Eintragen in überschüssiges Brom, das 1% Aluminium gelöst enthält, unter Eiskühlung. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 149—150°; sll. in allen organischen Lösungsmitteln außer PAe. und Lg.; unl. in Alkalien. Liefert ebenso wie die anderen Pseudophenole die Acetate des zugehörigen Phenolalkohols. — *Monoacetat*, $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = C_6(OH)(CH_3)_2(Br)_2CH_2OC_2H_3O$. Farbloses Kristallpulver aus verd. Methylalkohol. F. 96—97°; wl. in Lg. und PAe.; zwl. in A. Verhält sich wie ein Pseudophenol. — *Diacetat*, $C_{13}H_{14}O_4Br_2$. Nädelchen oder Prismen aus PAe. F. 98 bis 99°; ll. in den meisten Lösungsmitteln.

3. *o-Oxyisodurylbromid*, $C_{10}H_{12}OBr_2$ (III.), ist schwierig darstellbar; am besten

I.  II.  III. 

wenn man zu einer Lsg. des betreffenden Phenolalkohols in Chlf. ca. 10 ccm einer Lsg. von Brom in Chlf. (10 ccm = 1 ccm Br) zutropfen läßt. Prismen aus Bzl. + Lg. F. 134—135° nach vorherigem Erweichen; sll. in Ä. und Chlf.; ll. in Eg.; zll. in Bzl.; zwl. in Lg.; unl. in Alkali; wird aber schon durch A. in ein alkalilösliches Prod. verwandelt, verhält sich also wie ein Pseudophenol. (Liebigs Ann. **344**. 271—80. 23/2. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

K. Auwers u. **A. Dombrowski**, *VIII. Über einige Oxybenzylpiperidine und Dibrom-p-oxypseudocumylaniline*. Vorliegende Arbeit gibt nur eine kurze Übersicht über diese für vergleichende Spaltungsverss. hergestellten Basen. Ihr Verhalten gegen spaltende Mittel soll erst später behandelt werden. Oxybenzylpiperidine und verwandte Basen werden durch gleichzeitige Einw. von Formaldehyd und sekundären Aminen auf Phenole erhalten, die p- u. o-ständige Wasserstoffatome besitzen. Dieselben sind von Hildebrandt (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 278; C. **1900**. II. 202; Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4456; C. **1905**. I. 235; Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 249; C. **1905**. I. 1108) eingehender untersucht und ihrer Konstitution nach richtig erkannt worden. Sie entsprechen den allgemeinen Formeln I. oder II. und

I.  II.  III. 

sind trotz ihrer Phenolnatur in wss. Alkali swl., weil durch den stark basischen Rest in der Seitenkette der Säurecharakter der Phenols abgeschwächt wird. Die Darst. der unten aufgeführten Basen geschieht stets folgendermaßen: 10 g des betreffenden Phenols werden in 50 ccm 75%ig. A. gelöst und mit äquimolekularen Mengen 38%ig. Formaldehyd und Piperidin bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Prodd. sind meist ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ll. in SS. und wl. in Alkalien. Sie werden von Eg. meist schon bei gewöhnlicher Temperatur von Alkali in der Hitze gespalten und verhalten sich hierbei anscheinend ebenso wie die entsprechenden halogenhaltigen Verbindungen.

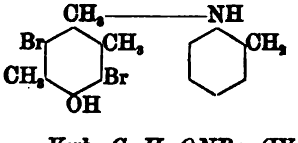
Verb. $C_{13}H_{19}ON = C_6H_3(CH_2NC_5H_{10})^4(CH_3)^3(OH)^1$. Aus m-Kresol. Nadeln oder Prismen aus Lg., F. 57°, sll. in W. und flüchtig mit Wasserdämpfen. — *Verbindung* $C_{13}H_{19}ON = C_6H_3(CH_3)^4(CH_2NC_5H_{10})^2(OH)^1$. Aus p-Kresol. Blättchen aus Lg.,

F. 46°, zll. in W., flüchtig mit Dampf. — *Verb.* $C_{14}H_{21}ON$ = $C_6H_2(OH)^1(CH_3)_2^{3,4}\cdot(CH_2NC_5H_{10})^6$. Aus as-o-Xylenol. Prismen oder Plättchen aus verd. A., l. in W., leicht flüchtig mit Dampf, F. 83—84°. — *Verb.* $C_{14}H_{21}ON$ = $C_6H_2(OH)^1(CH_3)_2^{2,3}\cdot(CH_2NC_5H_{10})^4$. Aus vic-o-Xylenol. Öl. Mit Dampf leicht flüchtig. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{21}ONHCl$. Kristalle. — *Verb.* $C_{14}H_{21}ON$ = $C_6H_2(OH)^1(CH_3)_2^{2,4}(CH_2NC_5H_{10})^6$. Aus as-m-Xylenol. Öl. Leicht flüchtig mit Dampf. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{21}ONHCl$. — *Verb.* $C_{14}H_{21}ON$ = $C_6H_2(OH)^1(CH_3)_2^{2,6}(CH_2NC_5H_{10})^4$. Aus vic-m-Xylenol. Nadeln aus A., F. 117,5—118,5°, l. in W. Flüchtig mit Dampf. — *Verb.* $C_{14}H_{21}ON$ = $C_6H_2(OH)^1(CH_3)_2^{3,5}(CH_2\cdot NC_5H_{10})^4$. Aus sym-m-Xylenol. Nadeln aus verd. A., F. 98,5°, wl. in W. Wenig flüchtig mit Dampf. — *Verb.* $C_{14}H_{21}ON$ = $C_6H_2(OH)^1(CH_3)_2^{2,5}\cdot(CH_2NC_5H_{10})^4$. Aus p-Xylenol. Nädelchen aus verd. A., F. 131,5—132°, swl. in W. Nicht flüchtig mit Dampf. — *Verb.* $C_{15}H_{23}ON$ = $C_6H(OH)^1(CH_3)_3^{2,4,5}(CH_2NC_5H_{10})^6$. Aus Pseudocumenol. Schüppchen aus verd. A. Hexagonale Platten aus Lg., F. 69 bis 70°, swl. in W. Nicht flüchtig mit Dampf. — *Verb.* $C_{16}H_{25}ON$ = $C_6H_2(OH)^1\cdot(CH_3)^3(CH_2NC_5H_{10})^4(C_3H_7)^6$. Aus Thymol. Blättchen aus A., F. 149,5°, unl. in W. Nicht flüchtig. — *Verb.* $C_{16}H_{25}ON$ = $C_6H_2(OH)^1(CH_3)^6(CH_2NC_5H_{10})^4(C_3H_7)^3$. Aus Carvacrol. Kristallpulver aus Aceton, F. 183°, unl. in W. Nicht flüchtig. — *Verb.* $C_{13}H_{19}O_2N$ = $C_6H_3(OH)^1(CH_2NC_5H_{10})^4(OCH_3)^6$. Aus Guajakol. Nadeln aus verd. A., F. 99,5—100,5°. — *Verb.* $C_{12}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_3(OH)^1(CH_2NC_5H_{10})^4(NO_2)^6$. Aus o-Nitrophenol. Rote Nädelchen aus Lg., F. 140—141,5°, zwl. in W. — *Verb.* $C_{16}H_{19}ON$ = $C_{10}H_6(OH)^1(CH_2NC_5H_{10})^4$. Aus α-Naphtol. Weiſse Nadeln aus Aceton, F. 133—134°, unl. in W. Nicht flüchtig. — *Verb.* $C_{16}H_{19}ON$ = $C_{10}H_6(OH)^2(CH_2NC_5H_{10})^1$. Aus β-Naphtol. Schillernde Blättchen aus A., F. 92—93°, zwl. in W. Nicht flüchtig.

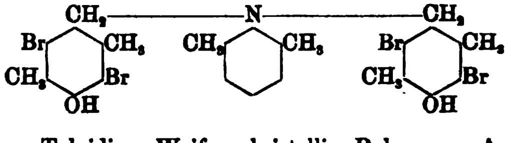
Analoge Kondensationsverss.' mit anderen sekundären Basen verliefen meist wenig befriedigend. Leicht entstand nur die *Verb.* $C_{13}H_{15}ON$ = $C_{10}H_6(OH)^2\cdot[CH_2N(CH_3)_2]^1$ aus β-Naphtol und Dimethylamin. Blättchen. F. 74—75°.

Die folgenden Kondensationsprodd. wurden im allgemeinen so dargestellt, daſs zu einer Lsg. von 1 Mol. *Dibrom-p-oxypseudocumylbromid* (III.) in trockenem Ä. eine ebensolche Lsg. von 2 Mol. Base zugetropft und das Filtrat von dem abgeschiedenen Bromhydrat der Base verdunstet wurde. Das ausgeschiedene Bromhydrat, das zuweilen das Prod. enthält, wird mit h. W. behandelt. Von den untersuchten Basen, die im allgemeinen fast ausschlieſslich ein Kondensationsprod. aus je einem Mol. Pseudophenol u. Base lieferten, nahm das vic-m-Xylidin eine Sonderstellung ein, indem es in reichlicher Menge ein Derivat aus 2 Mol. Pseudophenol mit 1 Mol. Base lieferte, was sonst nur bei aliphatischen Basen beobachtet worden ist. Die entstehenden Verbb. sind l. in verd. Laugen, ll. in Chlf., sll. in h. Ä. und A., zwl. in Bzl., wl. in Lg. und PAe. Über die Spaltbarkeit ist in der einleitenden Abhandlung einiges gesagt.

IV.



V.



Verb. $C_{16}H_{17}ONBr_2$ (IV.). Aus o-Toluidin. Weiſses, kristallin. Pulver aus A., F. 154—154,5°. — *Verb.* $C_{16}H_{17}ONBr_2$. Aus m-Toluidin. Weiſses, kristallin. Pulver aus Lg., F. 123,5—125°. — *Verb.* $C_{16}H_{17}ONBr_2$. Aus p-Toluidin. Prismen aus A., F. 96—98°. — *Verb.* $C_{17}H_{19}ONBr_2$. Aus as-o-Xylidin. Gelbliches Pulver aus A., F. 120°. — *Verb.* $C_{17}H_{19}ONBr_2$. Aus vic-o-Xylidin. Rötliches Kristallpulver aus A., F. 158°. — *Verb.* $C_{17}H_{19}ONBr_2$. Aus as-m-Xylidin. Feine Nädelchen aus A., F. 144,5—145,5°. — *Verb.* $C_{17}H_{19}ONBr_2$. Aus vic-m-Xylidin. Kristallpulver aus

Bzl., F. 144,5—146°. Daneben war die in Bzl. wl. *Verb.* $C_{26}H_{27}O_3NBr_4$ (V.) entstanden. Kristalle aus viel Bzl., F. 207—208°, wl. in allen Lösungsmitteln. — *Verb.* $C_{17}H_{19}ONBr_2$ (Konst. analog IV.). Aus sym-m-Xylidin. Nädelchen aus A., F. 153,5 bis 155°. Daneben entsteht anscheinend eine kleine Menge des Biderivats (Konst. analog V.). F. 213—214°. — *Verb.* $C_{17}H_{19}ONBr_2$. Aus p-Xylidin. Nädelchen aus Lg., F. 155,5—157° beim Eintauchen in das 155° heiße Bad. Erstarrt dann wieder zu einer höher schm. M. — *Verb.* $C_{18}H_{21}ONBr_2$. Aus Pseudocumidin. Nädelchen oder Prismen aus A., F. 140—141,5°. (LIEBIGs Ann. **344**. 280—97. 23/2. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Efisio Mameli, *Über die Stellung der NO_2- und NH_2-Gruppen in den Mononitro- und Aminoderivaten des Piperonals und der Piperonylsäure.* (Gaz. chim. ital. **36**. 158—78. — C. **1906**. I. 189. 190.) ROTH-Breslau.

E. Layraud, *Über einige neue Ketone, erhalten mittels normaler Valeriansäure.* *n.-Valerylbenzol*, $C_{11}H_{14}O = C_4H_9 \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus 60 g n.-Valerylchlorid u. 250 g Bzl. in Ggw. von 66 g $AlCl_3$, farblose Fl. von frischem Geruch, Kp. 248,5° (korr.), Kp_{25}. 144,5°, n_D^{19} = 1,5152, Mol.-Refr. = 49,92, ber. 49,63; Ausbeute 75°/₀. *Oxim*, $C_{11}H_{15}ON$, dargestellt nach dem Verf. von CRISMER, farblose Nadeln aus sd. verd. A., F. 52 bis 52,5°, l. in A. u. Bzl., weniger leicht in PAe., lagert sich unter dem Einfluß von PCl_5 in ein Gemisch von Benzoylbutylamin u. Valeriansäureanilid um, in dem letzteres vorherrscht. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}ON_3$, Nadeln aus Alkohol, F. 166°. — *n.-Valeryltoluol-1,4*, $C_{12}H_{16}O = C_4H_9 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus 60 g Valerylchlorid, 250 g Toluol u. 70 g $AlCl_3$, klinorhombische Prismen, F. 21°, Kp_{760}. 266°, Kp_{40}. 166°, l. in den üblichen organ. Lösungsmitteln; Ausbeute 75°/₀. *Oxim*, $C_{12}H_{17}ON$, Fl., Kp_{25}. 180°, Kp_{12}. 168°, lagert sich unter dem Einfluß von PCl_5 ebenfalls nach beiden theoretisch möglichen Richtungen um. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{19}ON_3$, farblose Nadeln aus A., F. 206°. — *n.-Valeryl-p-xylol*, $C_{13}H_{18}O = C_6H_3(CH_3)_2^{1,4}(COC_4H_9)^2$, aus Valerylchlorid und der theoretischen Menge p-Xylol, gel. in CS_2, in Ggw. von $AlCl_3$, farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{762}. 266,5°, Kp_{24}. 152°, mischbar mit den organischen Lösungsmitteln; Ausbeute 68°/₀. *Oxim*, $C_{13}H_{19}ON$, Kp_{19}. 175—176°. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{21}ON_3$, Kristalle, F. 139°, wenniger ll. in A., als seine niederen Homologen. — *n.-Valeryl-m-xylol* (*1,3-Dimethyl-4-valerylbenzol*), $C_{13}H_{18}O$, farblose, etwas ölige Fl., Kp_{16}. 149°, erstarrt in Chlormethyl nicht; Ausbeute 70°/₀. Liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 1,3-Dimethylbenzoesäure-4. *Oxim*, $C_{13}H_{19}ON$, gelbe, zähe Fl., Kp_{21}. 184—187°. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{21}ON_3$, Kristalle aus A., F. 188°. — *1-Äthyl-4-n.-valerylbenzol*, $C_{13}H_{18}O$, farblose Fl., Kp_{27}. 163—164°, Kp_{38}. 173—174°, liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 p-Äthylbenzoesäure. *Oxim*, $C_{13}H_{19}ON$, zähe Fl., Kp_{21}. 193 bis 194°. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{21}ON_3$, Kristalle aus Holzgeist, F. 190,5°. — *p-n.-Valerylanisol*, $C_{12}H_{16}O_2$, Prismen, F. 27—28°, Kp_{40}. 196,5°, ll. in A., Ä. und PAe., liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 Buttersäure und etwas Anissäure. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{19}O_2N_3$, Kristalle aus A., F. 164°, swl. in Bzl, Ä. u. PAe. — *p-n.-Valerylphenetol*, $C_{13}H_{18}O_2$, farblose, nahezu geruchlose Nadeln aus A., F. 31°, liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 p-Äthoxybenzoesäure. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{24}O_2N_3$, Nadeln, F. 192°, wl. in A. u. PAe., leichter in Ä. u. Chlf. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 223—35. 20/3. Paris. École de pharm. Lab. von BÉHAL.) DÜSTERBEHN.

Alexander Mc Kenzie, *Studien über asymmetrische Synthese. IV. Die Anwendung der Grignardschen Reaktion zur asymmetrischen Synthese.* Vf. hat die Einw. von Magnesiumalkylhalogenverbb. auf *Benzoylameisensäure-l-menthylester* untersucht u. in jedem Fall eine asymmetrische Synthese einer substituierten *l-Glykolsäure* verwirklicht. Tritt an Stelle der l-Menthylgruppe die l-Bornylgruppe, so

zeigt sich, dafs die Linksdrehung des entstehenden Gemisches von substituierten Glykolsäuren geringer ist. Z. B. zeigt das Gemisch von *d-* u. *l-Atrolaktinsäure* aus l-Menthylbenzoylformiat u. Magnesiummethyljodid $[\alpha]_D$ = —9,5°, das aus l-Bornylbenzoylformiat $[\alpha]_D$ = —1,9°. Ein Gemisch von *d-* und *l-Phenylisobutylglykolsäure* mit überschüssiger d-Säure entsteht aus l-Bornylbenzoylformiat und Magnesiumisobutyljodid, während das Gemisch bei Anwendung von l-Menthylbenzoylformiat linksdrehend wird. Ebenso entsteht ein rechtsdrehendes Säuregemisch aus l-Bornylbenzoylformiat und Magnesium-α-naphtylbromid. Die asymmetrische Synthese der *d-Atrolaktinsäure* wurde durch Einw. von Magnesiumphenylbromid auf Brenztraubensäure-l-menthylester erreicht. Bei Anwendung von Acetessigsäure-, Äthylacetessigsäure- und Diäthylacetessigsäure-l-menthylester trat bei der GRIGNARDschen Synthese keine asymmetrische Synthese ein. Die erste dieser Verbb. reagiert nach der Enolformel. Eine geringe asymmetrische Synthese zeigte sich dagegen bei Lävulinsäure-d-menthylester.

Bei der schon früher mitgeteilten Synthese der *l-Phenylmethylglykolsäure* (*Atrolaktinsäure*) (J. Chem. Soc. London **85**. 1249; C. **1904**. II. 1304) hat sich gezeigt, dafs man das resultierende Estergemisch mit überschüssigem Alkali verseifen kann, ohne dafs Racemisierung eintritt. Die optisch-aktive *Phenyl-α-naphtylglykolsäure* wurde als Ba-Salz, $C_{36}H_{26}O_6Ba$, isoliert. Glasige Prismen aus A. + W. — *Benzoylameisensäure-l-bornylester*, $C_{18}H_{22}O_3$, wurde aus Benzoylameisensäure und l-Borneol durch Erhitzen auf dem Wasserbad u. gleichzeitiges Einleiten von HCl dargestellt. Farblose Prismen mit pyramidalen Enden aus A., F. 42—43°, $[\alpha]_D^{20}$ = —26,6° (c = 10,819 in A.), ll. in h. A. und k. Chlf., Bzl. und PAe. — Die *i-Phenyl-α-naphtylglykolsäure*, $C_{18}H_{14}O_3$, die aus l-Bornylbenzoylformiat mit Magnesium-α-naphtylbromid und Verseifen des Prod. mit KOH erhalten wurde, kristallisiert in Prismen aus Bzl., Chlf. oder verd. A. F. 143—144°. — *Äthylacetessigsäure-l-menthylester*, $C_{16}H_{28}O_3$. Aus dem Äthylester und l-Menthol bei 150°. Farbloses Öl. Kp_{10}. 159 bis 161°, $D^{20}{}_4$. 0,9653, $[\alpha]_D^{20}$ = —63,0°, $[\alpha]_D^{20,8}$ in A. = —67,9° (c = 4,442). — *Diäthylacetessigsäure-l-menthylester*, $C_{18}H_{32}O_3$, konnte nicht analog gewonnen werden. Er entsteht aber durch Äthylierung des vorstehenden Esters. Farbloses Öl. Kp_{13}. 180—182,5°, $D^{20}{}_4$. 0,9605, $[\alpha]_D^{20}$ = —54,8°. — *Lävulinsäure-l-menthylester*, $C_{15}H_{26}O_3$, entsteht aus 50 g S. und 160 g l-Menthol bei 100° beim Einleiten von HCl. Farbloses Öl. Kp_{12}. 169°, $D^{19,8}{}_4$. 0,9773, $[\alpha]_D^{19,5}$ = —60,6°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 61—62. 23/2.; J. Chem. Soc. London **89**. 365—83. März. Birmingham. Univ.)

POSNER.

Francis William Kay und **William Henry Perkin jun.**, *Versuche über die Synthese der Terpene. VIII. Teil. Synthese der optisch-aktiven Modifikationen des Δ^3-p-Menthenols-(8) und des $\Delta^{3:8(9)}$-p-Menthadiëns.* Die bisher synthetisch erhaltenen Terpene und ihre Derivate waren stets inaktiv, während jetzt einige optisch-aktive Glieder dieser Gruppe synthetisiert worden sind. Die genannten Verbb. wurden aus optisch-aktiver *Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure* mit Magnesiummethyljodid gewonnen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 72—73. 9/3. Ausführl. Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

Thomas Martin Lowry, *Studien über dynamische Isomerie. IV. Teil. Stereoisomere Halogenderivate des Kampfers.* Vf. mifst die Löslichkeit von *α-Chlor* und *α-Bromkampfer*, *α,β-* und *α,π-Dibromkampfer* und *α,β-* und *α,π-Chlorbromkampfer* in A., und zwar sowohl für sich allein, als auch bei Ggw. einer kleinen Menge Natriumäthylat. In allen Fällen bewirkte die Zugabe des Alkalis ein Anwachsen der Löslichkeit im Verhältnis von ungefähr 0,9 zu 1. Kein derartiges Anwachsen wurde beobachtet beim *β-Bromkampfer* u. solchen Verbb., in denen sowohl α-, als auch α^1-Wasserstoffatom substituiert sind. Das Anwachsen der Löslichkeit wird

erklärt aus der B. einer kleinen Menge (7—12%) der stereoisomeren α^1-Verb. in der Lsg. (Vgl. KIPPING, Proceedings Chem. Soc. **21**. 124 und 125; C. **1905**. I. 1468. 1469.) (Proceedings Chem. Soc. **22**. 70. 9/3. Ausführl. Ref. nach. J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

Harold Hartley und **Noel Garrod Thomas**, *Die Löslichkeit des Triphenylmethans in organischen Flüssigkeiten, die mit ihm kristallinische Verbindungen liefern.* Es wurden Verss. angestellt über die Kristallisation von *Triphenylmethan* aus einer grofsen Anzahl organischer Fll., um festzustellen, in welchen Fällen kristallinische Verbb. mit dem Lösungsmittel gebildet werden. Aus Bzl., Thiophen, Pyrrol und Anilin kristallisieren unter bestimmten Bedingungen Verbb. mit einem Mol. des Lösungsmittels. Diese gehören alle zum rhombischen System und bilden eine isomorphe Reihe. Die Löslichkeit des Triphenylmethans in diesen vier Fll. und in Pyridin wurde nach einer Modifikation der KURILOFFschen Methode bestimmt. Aufserdem wurden Verss. über die freiwillige Kristallisation übersättigter Lsgg. in diesen Lösungsmitteln gemacht. Beim Schütteln trat während des Abkühlens bei bestimmten Temperaturen Kristallisation ein. Die Resultate bestätigen die Existenz einer metastabilen Region, in der übersättigte Lsgg. nicht freiwillig kristallisieren können. Die Grenze dieser Region, wo die Lsgg. in den labilen Zustand übergehen und kristallisieren, kann durch eine Kurve dargestellt werden, für die MIERS und ISAAC den Namen „Überlöslichkeitskurve" vorgeschlagen haben. Diese läuft der Löslichkeitskurve annähernd parallel in einem Abstand, der von dem Lösungsmittel und vom Gelösten abhängt. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 59—60. 23/2. Ausführl. Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

Franz v. Hemmelmayr, *Über das Onocerin (Onocol). I. Mitteilung.* (Vergl. THOMS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2985; C. **97**. I. 293.) Vf. sucht die Konstitution des Onocerins durch Oxydation zu ermitteln. Als Ausgangsmaterial dient ein „in A. wl. Nebenprod. bei der Ononindarst." (MERCK), das durch Erwärmen mit verd. H_2SO_4 u. KOH auf reines *Onocerin* verarbeitet wird. Kristalle (aus Eg.), F. 232°; sublimierbar; das sublimierte Prod. riecht nach Kampfer. — In kaltem Eg. suspendiert, gibt Onocerin mit wenig CrO_3 Onoketon, mit mehr CrO_3 *Onocerinsäure*, $C_{20}H_{36}O_4$; amorph, weifs, unl. in W., schm. auf h. W. zu einer harzigen Masse; F. 70—80°, bezw. 108—120°; ll. in k. A., Ä., Bzl., Eg.; l. in k. Sodalsg.; wird beim Zerreiben stark elektrisch. Die S. ist noch weiter oxydierbar, da Onocerin mit mehr CrO_3 ein Prod. von etwas geringerem C-Gehalt gibt. $AgC_{20}H_{35}O_4$ (?), weifser, gallertartiger Nd. Das Ba-Salz zers. sich mit W. und konnte nicht zur konstanten Zus. gebracht werden; sein Ba-Gehalt deutet darauf hin, dafs die S. zweibasisch ist. — Mit CrO_3 in heifsem Eg. gibt Onocerin *Pseudoonocerinsäure*, $C_{20}H_{30}O_4$, die in Aussehen und Löslichkeit der Onocerinsäure entspricht. Die S. erweicht bei 80° ohne deutlichen F.; sie ist in k. Sodalsg. nur zu einer trüben, opalisierenden, beim Schütteln stark schäumenden Fl. l., die beim Erwärmen klar gelb und beim Abkühlen wieder trüb wird; gegen Alkalien verhält sie sich ähnlich. Auch bei der Oxydation des Onocerins in der Hitze sinkt bei Zusatz gröfserer Mengen CrO_3 der C-Gehalt allmählich.

Mit rauchender HNO_3 liefert Onocerin wahrscheinlich *Dinitroonocerinsäure*, $C_{20}H_{28}(NO_2)_2O_4$; amorphe, gelbe Masse, zers. sich über 100° allmählich; sintert bei 165°, zers. sich stürmisch bei 184°; swl. in h. W. mit gelber Farbe; ll. in k. A. und Eg., wl. in h. Bzl. — Mit HNO_3 (D. 1,4) entsteht wahrscheinlich ein Gemisch von Dinitro- und *Trinitroonocerinsäure*, $C_{20}H_{27}(NO_2)_3O_4$, mit w., konz. HNO_3 anscheinend fast nur Trinitroverb.; gelbes, der Dinitroverb. ähnliches Pulver, zers. sich bei 210—220° unter starker Gasentw. Neben den Nitroverbb. entsteht immer

etwas Essig- u. Buttersäure. Sd., verd. HNO_3 wirkt nur wenig auf Onocerin ein. — Gröſsere Mengen Essig- und Buttersäure erhält man aus letzterem mit CrO_3 in konz. H_2SO_4. $KMnO_4$ wirkt in neutraler oder alkal. Lsg. auch in der Hitze nur wenig auf Onocerin ein; in saurer Lsg. oxydiert es vollständig zu CO_2 u. H_2O.

Die von THOMS (l. c.) angeführte S. konnte Vf. nicht erhalten; da die Oxydationen, die diesbezügliche Unterss. gestalten, die B. von Essig- und Buttersäure ergaben, hält er auch bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. die Rk.:

$$C_{26}H_{44}O_2 + 7\,O = C_2H_4O_2 + C_4H_8O_2 + C_{20}H_{30}O_4 + H_2O$$

für wahrscheinlich u. stellt Verss. zur Ermittlung der Konstitution der S. $C_{20}H_{30}O_4$ in Aussicht. (Monatshefte f. Chemie **27**. 181—98. 16/3. [11/1.*] Graz. Chem. Lab. d. Landesoberrealschule.) BLOCH.

Sigmund Fränkel, *Abbau des Histidins*. Ist Histidin ein Imidazolderivat (vgl. PAULY, Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 508; C. **1904**. II. 1289), so wäre, analog dem Verhalten anderer bekannter Imidazolderivate, bei der Rk. mit Benzoylchlorid und Lauge unter Abspaltung von Ameisensäure eine Ringsprengung und B. eines Tribenzoylderivates zu erwarten (vgl. BAMBERGER u. BERLÉ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 278). Vfs. Verss. zeigen aber, daſs bei der Rk. nach SCHOTTEN-BAUMANN sich keine Verb. abscheidet, aber in der Reaktionsfl. Monobenzoylhistidin enthalten ist, trotz Verwendung eines groſsen Benzoylchloridüberschusses eine Ringsprengung also nicht stattfindet. Gegen die Imidazolnatur des Histidins spricht noch, daſs Ag-Verbb. der Pyrimidine in NH_3 l. sind; die Imidazole geben flockige Ndd. mit Ag, die selbst in NH_3-Überschuſs swl. sind, während Histidinsilber in NH_3 l. ist. — Barytspaltung wie pyrogene Spaltung des Histidins führte zu einer Verb. $C_4H_6N_2O_2$, mit einem Imidwasserstoff und von Säurecharakter. Bei der Oxydation mit rauch. HNO_3 erhielt Vf. eine Substanz, die vielleicht das HNO_3-Salz derselben Verb. ist. — Der süſse Geschmack spricht dafür, daſs Histidin eine α-Aminosäure ist. — Verss., Histidin mit Zinn u. HCl zu reduzieren, führten stets wieder zum Histidindichlorid. Histidin ist selbst bei gelinder Kalischmelze beständig. — Oxydation mit H_2SO_4 u. Bichromat ergab Essig- und Blausäure.

Experimenteller Teil. *Jochemsche Rk. mit Histidin. Chlorhistincarbonsäure.* 5 g Histidin HCl wurden in 50 g rauch. HCl, verteilt, dazu unter Eiskühlung 5 g Na_2NO_2 in konz. wss. Lsg. zugefügt; die fast farblose Fl. wird filtriert, zur Trockne verdampft, mit 95% A. aufgenommen, eingeengt. Der restierende Sirup ist l. in A. und W., unl. in Ä., ll. in Eg. — Der in Eg. gelöste Sirup wird mit Zinkstaub reduziert, mit H_2S behandelt, mit Ag-Acetat versetzt, mit H_2S behandelt, filtriert u. zur Kristallisation eingeengt, die Kristalle aus W. umkristallisiert. Centimetergroſse, wasserklare Tafeln, F. 80°. Zus. $C_6H_7N_2O_2Cl$. — *Histincarbonsäure.* Chlorhistincarbonsäure wird anhaltend unter Durchleiten von CO_2 mit Zinkstaub gekocht, mit H_2S zerlegt. Im Vakuum kristallisiert die Histincarbonsäure aus. F. 195°. Die Schmelze erstarrt kristallinisch. Kreideweiſse, kleine Kristalle. Löslich in W. mit stark saurer Rk. Kein Kristallwasser, Zus. $C_6H_8N_2O_2$. — *Racemisches Histidin.* Racemisierung bei Behandlung mit 20% HCl im Schieſsrohr bei 160°. Rk.-Prod., racemisches Histidindichlorid, F. 220°. — *Benzoylierung des Histidins* nach SCHOTTEN-BAUMANN. Die mit HCl angesäuerte Lsg. wurde filtriert, mit Ä. extrahiert, das Filtrat mit NaOH neutralisiert, mit Sublimat u. Soda gefällt, die Fällung mit H_2S zerlegt. Aus dem eingeengten Filtrat vom Schwefelquecksilber kristallisiert in groſsen, wasserhellen Kristallen, Monobenzoylhistidin, $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_8N_3O_2 + H_2O$, aus. F. 230° unter Zers. Unl. in W. und organ. Lösungsmitteln, ll. in Alkalien. Bei *Benzoylierung der Histincarbonsäure* wurde die unveränderte S. wiedergewonnen. — *Pyrogene Spaltung* erfolgt bei Erhitzen des Histidinchlorhydrats über dem F.

unter CO_2-Entw. sehr ungleichmäfsig. Bei der fraktionierten Kristallisation wurde eine in Tafeln kristallisierende Substanz (42,2 % C, 4,97 % H, 23,53 % N). — Bei Einw. von rauchender HNO_3 entsteht eine gelbe, kristallisierte Substanz (27,81 % C, 4,08 % H, 23,67 % N). — *Barytspaltung des Histidins.* Histidin wurde im Autoklaven bei 40 Atmosphären mit der 10-fachen Menge Ätzbaryt und wenig W. 3 Stdn. erhitzt, die erhaltene Fl. destilliert (das Destillat gibt mit $PtCl_4$ ein in W. ll. Platinat), der Rückstand mit CO_2 behandelt, ein Teil des Filtrates mit H_2SO_4 angesäuert, destilliert u. aus dem sauren Destillat *Ameisensäure* (als Ba-Salz) nachgewiesen. Der Hauptteil des Filtrates wurde von $BaCl_2$ befreit und fraktioniert kristallisiert, wobei die Verb. $C_4H_6N_2O_2 + 2H_2O$ auskristallisiert. Schmilzt im Kristallwasser, F. (nach Entfernung des Kristallwassers) 247°, färbt sich bei 115°, gibt die WEIDELsche Rk. nicht. Nach der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN (wie oben) wurden grofse rhomboide, wasserhelle Kristalle erhalten, F. 225°, wl. in k., l. in sd. W., die Lsg. reagiert sauer. Zus.: $C_6H_5CO \cdot C_4H_5N_2O_2 + H_2O$. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 156—62. April. Wien. Lab. der SPIEGLERschen Stiftung.) RONA.

Hooper Albert Dickinson Jowett und **Archie Cecil Osborn Hann**, *Darstellung und Eigenschaften einiger neuer Tropeïne.* Der Zweck der Unters. war, festzustellen, ob ein Unterschied in der physiologischen Wirkung vorhanden ist zwischen einem Tropeïn, welches eine Laktongruppe enthält, u. der entsprechenden Hydroxysäure, wie er zwischen Pilocarpin u. Pilocarpsäure beobachtet worden ist. Zu diesem Zweck werden verschiedene Tropeïne dargestellt. Es wurde gefunden, dafs *Terebyl-* u. *Phtalidcarboxyltropeïn*, welche atropinartig auf das Herz einwirken, diese Wrkg. verlieren, wenn man die molekulare Menge Alkali zur Lsg. zusetzt. Aufserdem wurde die LADENBURGsche Regel geprüft, nach der ein Tropeïn, um mydriatisch wirken zu können, einen Benzolkern und ein fettes Hydroxyl an demselben Kohlenstoffatom enthalten mufs, das die Carboxylgruppe trägt. Es wurde gefunden, dafs dies nicht streng zutrifft, indem *Terebyltropeïn* deutlich mydriatische Wrkg. zeigt. Immerhin scheinen die von LADENBURG angegebenen Bedingungen besonders günstig für das Zustandekommen der mydriatischen Wrkg. zu sein.

Glykollyltropeïn, $CH_2(OH) \cdot CO \cdot C_8H_{14}ON$, entsteht, wenn man Tropin mit Glykolsäure neutralisiert und die Lsg. mit verd. HCl (1 : 40) 24 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Reinigung wird das Hydrojodid aus Methylalkohol umkristallisiert. Die Base kristallisiert aus Bzl. in Blättern vom F. 113—114°, ll. in A., zwl. in W., wl. in Ä. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{17}O_3N, HCl$. Zerfliefsliche Kristalle, F. 171 bis 172°. — Jodhydrat, $(C_{10}H_{17}O_3N, HJ)_2H_2O$. Kurze, spitze Kristalle aus Methylalkohol, F. 187—188°, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — Nitrat, $C_{10}H_{17}O_3N, HNO_3$. Längliche Blättchen aus absol. A., F. 120—121°. — Chloroaurat, $C_{10}H_{17}O_3N, HAuCl_4$. Gelbe, spitze Kristalle aus W., F. 186—187°. — Chloroplatinat, $(C_{10}H_{17}O_3N)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbige Nadeln aus W., F. 225—226° unter Zers.

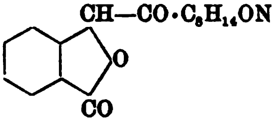
Methylparakonyltropeïn (I.). Durch eine mit Methylparakonsäure neutralisierte Tropeïnlsg. wird HCl geleitet u. 2—3 Stdn. auf 120—125° erhitzt. Zur Reinigung wird das Hydrojodid umkristallisiert. Die Base bildet ein farbloses Öl. — Brom-

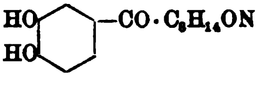
I. $CH_3 \cdot CH$——$CH \cdot CO \cdot C_8H_{14}ON$ / O—CO—CH_2 (O an CH, CH_2 an CH gebunden)

II. $C(CH_3)_2$—$CH \cdot CO \cdot C_8H_{14}ON$ / O—CO—CH_2 (O an $C(CH_3)_2$, CH_2 an CH gebunden)

hydrat, $C_{14}H_{21}O_4N, HBr$. Blättrige Kristalle aus A., F. 196—197°, ll. in W., zwl. in A. — Jodhydrat, $C_{14}H_{21}O_4N, HJ$. Dreieckige Gruppen von Kristallen aus A., F. 177—178°, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — Chloroaurat, $C_{14}H_{21}O_4N, HAuCl_4$, H_2O. Gelbe Blättchen aus Salzsäure + A., F. 64—65°, zwl. in W. und A. —

Chloroplatinat, $(C_{14}H_{21}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbes Pulver aus verd. HCl, F. 233—234°. — Pikrat. Gelbe, blättrige Kristalle aus A., F. 190—191°. — *Terebyltropeïn*, $C_{15}H_{23}O_4N$ (II.). Wird analog dargestellt, jedoch bei 130—135°. Kristalle aus Aceton, F. 66—67°, sll. in W. und A. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{23}O_4N, HCl, 2H_2O$. Blättchen aus Aceton, F. 80—82°, sll. in W. und A., unl. in Ä. — Bromhydrat, $C_{15}H_{23}O_4N, HBr$. Blättrige Kristalle aus A., F. 230—231°, ll. in W., zwl. in A. — Jodhydrat, $C_{15}H_{23}O_4N, HJ$. Blättrige Kristalle aus A., F. 213—214°, sll. in W. — Chloroaurat, $C_{15}H_{23}O_4N, HAuCl_4, H_2O$. Kristalle aus verd. HCl, F. 85—86°. — Chloroplatinat. Gelatinöser Nd. — Pikrat. Gelbe Blättchen aus verd. A., F. 198 bis 199°. — *Phtalidcarboxyltropeïn*, $C_{17}H_{19}O_4N$ (III.). Wird analog dargestellt und

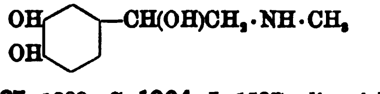
III. 

IV. 

über das Bromhydrat gereinigt. Blättrige Kristalle aus Essigester, F. 79—80°, sll in A., sll. in W. und Ä. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{19}O_4N, HCl$. Blättrige Kristalle aus verd. A., F. 242—244° unter Zers. — Bromhydrat, $C_{17}H_{19}O_4N, HBr, H_2O$. Blättchen aus A., F. 128—129°, ll. in W. — Nitrat, $C_{17}H_{19}O_4N, HNO_3, H_2O$. Platten aus W., F. (nach dem Trocknen) 169—171°, ll. in W. und A., unl. in Ä. — Chloroaurat, $C_{17}H_{19}O_4N, HAuCl_4$. Goldgelbe Blättchen aus A., F. 184—185°. — Chloroplatinat, $(C_{17}H_{19}O_4N)_2, H_2PtCl_6$. Gelbes, amorphes Pulver, F. 234—235°. — *Protokatechyltropeïn*, $C_{15}H_{19}O_4N$ (IV.). Wird analog dargestellt und die freie Base durch Umkristallisieren aus absol. A. umkristallisiert. Kurze, spitze Kristalle, F. 253—254° unter Zers., wl. in W. u. A. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{19}O_4N, HCl$. Platten oder Nadeln aus W., F. über 300°, zwl. in W., wl. in A., unl. in Ä. — Nitrat. Sehr leicht oxydierbar. — Chloroaurat. Amorpher Nd., der schnell Reduktion erleidet. — Chloroplatinat, $(C_{15}H_{19}O_4N)_2H_2PtCl_6$. Blättrige Kristalle aus W., F. 228—229° unter Schäumen, wl. in W., swl. in A. — Pikrat. Gelbe Platten aus A., die sich bei 255° dunkel färben und bei 260—262° zers. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 61. 23/2.; J. Chem. Soc. London **89**. 357—65. März. London. The Wellcome Chem. Research Lab.) POSNER.

E. Léger, *Über das Hordenin, ein neues Alkaloid aus den sogenannten trocknen Malzkeimen der Gerste.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 235—39. 20/3. — C. **1906**. I. 565.) DÜSTERBEHN.

E. Friedmann, *Die Konstitution des Adrenalins.* Vf. suchte die Frage zu entscheiden, welche von beiden von PAULY für das *Adrenalin* aufgestellten Formeln (I. u. II.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2944; C. **1903**. II. 895; Ber. Dtsch. chem.

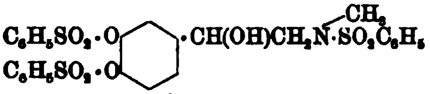
I. 

II. 

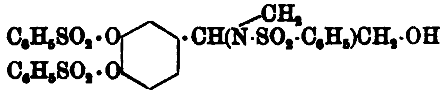
Ges. **37**. 1388; C. **1904**. I. 1527) die richtige ist. Die Darst. des Adrenalins geschah nach dem Verf. von v. FÜRTH. 10000 Nebennieren lieferten 65 g Adrenalin. *Tribenzolsulfoadrenalin* (vgl. v. FÜRTH, Monatshefte f. Chemie **24**. 261; C. **1903**. II. 301). 3 g Adrenalin werden mit 5 ccm Benzolsulfochlorid übergossen, 40 ccm 10%, NaOH hinzugefügt, heftig geschüttelt u. gekühlt, u. weiterhin 2 ccm, zum Schluſs noch 1 ccm Benzolsulfochlorid hinzugefügt. Das Rk.-Prod. scheidet sich in fester Form ab. Die Lsg. wird mit 40 ccm W. verd. auf Eis gestellt, das gebildete Prod.

abfiltriert in Eg. gel. und die eiskalte Lsg. mit viel W. versetzt, wobei eine dichte, milchige Trübung auftritt. Das Rk.-Prod. wird abgesaugt, über H_2SO_4 getrocknet. Körniges, deutlich doppeltbrechendes Prod. Ausbeute 3,7—4,4 g. Zur Reinigung des dunkel gefärbten Rohprod. wird es in Eg. gel. und mit einer Lsg. von Bleiacetat in Eg. versetzt. Aus der bleifreien Lsg. fällt nach Versetzen mit W. ein schneeweifser, voluminöser, in der Kälte körnig werdender Nd. Zus. $C_{27}H_{25}NO_9S_3$, bei 49° sintert es, kein scharfer F. Sowohl in SS. wie in Alkalien unl. Konstitution III. oder IV. Ist optisch-aktiv. α = —15,12° u. —17° (Lichtquelle Auer-

III.



IV.

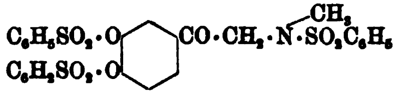


brenner; Lösungsmittel: Chlf., bezw. Pyridin). Bei Einw. von Eg. tritt eine Verminderung der Drehung ein. Es enthält eine freie aliphatische Hydroxylgruppe: 1,8 g Tribenzolsulfoadrenalin mit 1 g m-Nitrobenzoylchlorid vermengt werden auf dem Wasserbade 1½ Stunden erwärmt. Der in A. ungel. gebliebene Teil des Rk.-Prod. wird in Pyridin gel. mit W. u. Natriumacetat versetzt, das ausgeschiedene ölige Prod. wird in Eg. gel. und mit W. u. Natriumacetat gefällt. Weifse, körnige, doppeltbrechende Substanz; F. 80—86°, sintert bei 71°. Zus. 52,64% C., 3,74% H, 4,19% N.

Oxydation des Tribenzolsulfoadrenalins. (Bezüglich der Vorverss. cf. Original. 4 g Tribenzolsulfoadrenalin werden in 20 ccm Eg. gel. mit 1,5 g Chromsäure in 20 ccm Eg. 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt, in 300 ccm W. gegossen, das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit 10 ccm 5% NH_3 auf dem Wasserbade 5 Min. erwärmt, der milchige ammoniakalische Auszug vom öligen Rückstand abgegossen. Letzterer mit k. W. übergossen, erstarrt sofort, wird in Eg. gel. und mit W. gefällt. 6 g Rohprod. werden in 12 ccm Eg. gel.; nach 8 Tagen beginnt die Kristallisation von dem *Tribenzolsulfoadrenalon.* Ausbeute 1,3 g. Wird aus absol. A. umkristallisiert. Mehrere Millimeter lange, zu Drusen vereinigte doppeltbrechende Nadeln (rhombische Spiefse) mit zur Längsrichtung senkrechten, scharfen Querlinien. Zus. $C_{27}H_{23}NS_3O_9$. F. 106—107°. Unl. in SS. und Alkalien, ll. in Aceton, Chlf., Pyridin, swl. in der Kälte, ll. in der Wärme, in Bzl., Essigäther, mäfsig l. in h. A., ll. in h. Eg., unl. in Ä., PAe., W. — Lsg. der Kristalle in Eg. gibt mit W. versetzt dichte, milchige Trübung neben voluminösen, weifsen Nd. von Tribenzolsulfoadrenalon, der beim Stehen körnig und doppeltbrechend wird. Das kristallinische Tribenzolsulfoadrenalon (wie das amorphe) ist optisch inaktiv. Reagiert nicht mit m-Nitrobenzoylchlorid. Der Nachweis der *Carbonylgruppe* gelang durch Darst. des prächtig kristallinischen *p-Nitrophenylhydrazons.* 0,6 g Tribenzolsulfoadrenalon (F. 106—107°) werden in 35 ccm h. A. gel. mit 0,15 g p-Nitrophenylhydrazin in 15 ccm A. in der Wärme versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der von einer öligen Substanz, die sich beim langsamen Erkalten ausscheidet, abgegossenen goldgelben Mutterlauge kristallisiert nach 2 Wochen bei ca. 20° das gesuchte Nitrophenylhydrazon aus (0,4 g). F. 174—175°. Zus. $C_{33}H_{28}N_4S_3O_{10}$. Bei weiterer Oxydation des Tribenzolsulfoadrenalons entsteht ein Gemisch von Tribenzolsulfoadrenalon u. einem Körper, der wahrscheinlich dimolekular ist u. vermutlich durch Zusammentritt zweier Tribenzolsulfoadrenalonmoleküle unter Austritt eines Methylaminrestes entstanden ist. 4,4 g Tribenzolsulfoadrenalin in 20 ccm Eg. gel. mit 2,5 g Chromsäure in 30 ccm Eg. versetzt, werden 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Oxydationsprod. wird mit W. ausgefällt. Aus der Lsg. in wenig Eg. scheiden sich schön ausgebildete Nadeln (1,5 g) aus. Durch

Lösen in 40 ccm A. und Versetzen mit W. gereinigt. F. 196—197°. In NH_3 l. Zus.: 52,19%, 52,3% C, 3,87%, 3,77% H, 1,16%, 1,33%, 1,01% N, 15,03% S. — Da es nicht gelungen ist, das Tribenzolsulfoadrenalon zu einer S. mit derselben C-Zahl zu oxydieren, so muſs die Carbonylgruppe im Tribenzolsulfoadrenalon eine Ketongruppe sein, und da bei der B. derselben ein **inaktives** Keton entstand, das keine freie OH-Gruppe mehr enthält, so ist für das Tribenzolsulfoadrenalin die Formel III., für das Tribenzolsulfoadrenalon die Formel V. sicher gestellt.

V.



Synthese des Tribenzolsulfoadrenalons. (Vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 92; C. **1904**. II. 1512; ferner Fr. Stolz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4149; C. **1904**. II. 1743; Hans Meyer, Centr.-Bl. f. Physiol. **18**. 501; C. **1904**. II. 1744.) 1. *Andrenalon* (*Methylaminoacetobrenzkatechin*). 20 g Chloracetobrenzkatechin werden in Portionen zu 4 g mit je 9 ccm 33% Methylamin übergossen, das gebildete Salz fein gepulvert, für wenige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, die erkaltete Masse mit je 9 ccm W. angerührt, das Rk.-Prod. mit je 40 ccm A., dann mit Ä. ausgewaschen. Ausbeute 12 g. Zur Reinigung wird das Rohprod. in das Chlorhydrat übergeführt und die freie Base mit NH_3 abgeschieden. 5 g Rohprod. werden in eine h. Mischung von HCl (D. 1,19) u. 25 ccm A. eingetragen. Beim Erkalten kristallisiert 4,5 g Chlorhydrat in langen, sechsseitigen Plättchen aus; werden aus 5 Tln. verd. A. umkristallisiert (2,7 g), F. 243—244°. Das Chlorhydrat wird in der 4-fachen Menge W. gel. mit 10% NH_3 versetzt. Die Base kristallisiert in farblosen Drusen aus. Zersetzungspunkt 235—236°. Zus. $C_9H_{11}NO_3$. — 0,0005 g Chlorhydrat einem Kaninchen von 2,4 kg injiziert, steigerten den Blutdruck um 8 mm, 0,0054 g um 68 mm, 0,027 g um 94 mm. — *Tribenzolsulfoadrenalon*. 1,8 g Adrenalon werden mit 5 ccm Benzolsulfochlorid übergossen und mit 40 ccm 10% NaOH geschüttelt. Das während der Rk. ausgeschiedene Benzolsulfoderivat wird in Eg. gel., mit W. und Natriumacetat gefällt. Das Prod. ist körnig, doppeltbrechend (3,7 g). — 4,3 g Chlorhydrat mit 11 ccm Benzolsulfochlorid u. 70 ccm 10% NaOH geschüttelt, gaben 9,5 g Tribenzolsulfoadrenalon. Zus. $C_{27}H_{23}NS_3O_9$. Kein scharfer F., bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse und des p-Nitrophenylhydrazons (Darst. durch Zusammenschmelzen von Tribenzolsulfoadrenalon und p-Nitrophenylhydrazin unter Zusatz eines Tropfens Eg.) besteht vollkommene Übereinstimmung mit dem entsprechenden Abbauprod. Darst. von **kristallisiertem** Tribenzolsulfoadrenalon geschah analog derjenigen des Abbauproduktes. Löslichkeitsverhältnisse wie beim entsprechenden Abbauprod. Kristallisiert in zwei Formen: 1. dreiseitige, in Drusen vereinigte Plättchen, Winkel an der Basis 76°, im polarisierten Licht löschen sie das Licht aus bei Einstellung der auf ihrer Basis errichteten Senkrechten parallel zu einem der Schenkel des Fadenkreuzes, 2. lange, rhombische Spieſse zu groſsen Drusen vereinigt, mit feinen Spaltbarkeitslinien. Im Polarisationsmikroskop Lichtauslöschung bei Einstellung ihrer Längsachse parallel zu einem Schenkel des Fadenkreuzes. (Identische Kristalle mit den durch Abbau gewonnenen.) Bei Kristallformen, F. 106—107°, Misch-F. mit dem durch Abbau gewonnenen Prod. 106—107°. Liefern dasselbe p-Nitrophenylhydrazon wie das Abbauprod., wie auch bei der Oxydation eine Substanz vom F. 196—197°. — **Die Konstitution des Adrenalins entspricht demnach der Formel I.** — Was die Muttersubstanz des Adrenalins im Tierkörper anlangt, so ist möglicherweise in einigen Eiweiſskörpern ein Oxyphenylserin oder ein Oxyphenylmethylserin vorgebildet, die durch Oxydation leicht in eine dem Adrenalin naheliegende Substanz, der Adrenalinsäure, $(OH)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH(NHCH_3)\cdot COOH$, übergehen könnten, die durch fermentative CO_2-Abspaltung Adrenalin liefern würde. Auch bezüglich des oxydativen Abbaues zu

o-Dioxybenzolderivaten erwachsen durch die mitgeteilten Befunde neue Fragestellungen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8.** 95—120. April. [10/1.] Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) Rona.

A. Kossel, *Über die einfachsten Eiweifskörper.* (Vgl. S. 1176.) Sammelreferat über Verbreitung und Entstehung der *Protamine* und *Histone*. Die Protamine sind bisher nur in Verbindung mit Nukleïnsäure in den Spermatozoen der Fische aufgefunden worden. Es werden die Resultate der Unters. der aus 9 Fischspezies erhaltenen Protamine oder Histone (Scombrin, Cyklopterin, Gadus-, Lota- und Centroph.-Histon, α- u. β-Cyprinin, Salmin, Clupeïn und Sturin) mitgeteilt. Das *Clupeïn* ist wahrscheinlich als ein Gemisch verschiedener, einander sehr nahestehender Protamine desselben Typus aufzufassen und enthält wohl — diese Möglichkeit ist auch bei anderen Protaminen nicht ausgeschlossen — Salmin. — Die Entstehung des Protamins kann einerseits durch den Abbau des in der Hungerperiode zersetzten Eiweifses erklärt werden, indem man annimmt, dafs die dem zersetzten Eiweifs entnommenen Bausteine direkt zum Aufbau des Salmins verwendet werden. Andererseits könnten die Bausteine des Salmins selbst erst durch synthetische Prozesse gebildet werden. Die in Protaminen gefundenen Mengen Monoaminosäuren, auch Arginin sind nicht so grofs, dafs sie nicht aus dem Eiweifs gebildet sein könnten, was also für die erste Annahme spricht. Die Frage, ob beim Aufbau des Protamins die Bausteine in demselben Zusammenhang bleiben, den sie im Eiweifsmolekül hatten, ist noch ungelöst. — Ferner beschreibt Vf. Eigenschaften u. physiologische Wirkung der Protamine und *Protone*; die Elementaranalysen waren bisher nur bei *Salmin* übereinstimmend, seine Pt-Verb. würde die Formel haben: $2(C_{81}H_{155}O_{18}N_{45}) + 22HCl + 11PtCl_4$. (Biochem. Centr.-Bl. **5.** 33—39. März. Heidelberg.) Bloch.

William Porter Dreaper u. **Alexander Wilson**, *Die koagulierende Wirkung der Kolloide. I. Teil.* Der Zusatz von *Gerbsäure* zu einem organischen Kolloid, wie *Gelatine* oder *Albumin* im Hydrosolzustand beeinflufst den Betrag von *Gallussäure*, der von dem Koagulum absorbiert wird. Die Gallussäure kann vor oder nach der Gerbsäure zugefügt werden. SS., wie HCl oder Eg., vermindern diese Absorption; Salze vermehren sie. Die genannten SS. scheinen Gallussäure nicht durch Massenwrkg. oder sonstwie zu ersetzen. Gelatine im Hydrogelzustand absorbiert Gallussäure, obwohl keine Fällung eintritt, wenn erstere im Hydrosolzustand vorhanden ist. Salze vermehren die Absorption, A. vermindert sie. Albumin absorbiert Gallussäure, wenn es durch Gerbsäure oder durch Hitze gefällt wird. A. verhindert diese Wrkg., sowie die Absorption der Gerbsäure durch Albumin. Zusatz von Gallussäure zu einer „Lsg.“, welche Gerbsäure und Albumin enthält, bewirkt schnelle Koagulierung. Diese Rk. hängt von der Konzentration ab. In sehr konz. Lsgg. fällt Gallussäure Albumin.

Absorption durch Seide wird bei Ggw. von A. stark vermindert. Die Menge absorbierter Gerbsäure wird von 15 auf 1,2% vermindert. Hautpulver verhält sich ähnlich; die Menge absorbierter Gerbsäure wird von 72 auf 10% herabgesetzt. Lsgg. von Gelatine, „Collin“ und Albumin geben diese Rk. Die Resultate geben neue Aufklärung über den Färbe- u. Gerbprozefs. Der Einflufs der Gallussäure in der Herst. von Leder scheint direkter zu sein, als man vermutet hat. (Proceedings Chem. Soc. **22.** 70—71. 9/3.) Posner.

Physiologische Chemie.

Em. Bourquelot, *Über den Nachweis von durch Emulsin hydrolysierbaren Glucosiden in den Pflanzen.* Das Verf. zum Nachweis dieser Glucoside in den Pflanzen besteht in folgenden Operationen. Man trägt die frischen Organe sofort, nachdem sie grob zerkleinert worden sind, in sd. 90%ig. A. ein, erhält die Fl. 20 Minuten lang im Kochen, läfst erkalten, giefst die Fl. ab, entfernt den A. durch Dest., nimmt den Rückstand in Thymolwasser wieder auf, teilt die wss. Fl. in 2 Teile u. versetzt den einen Teil mit Emulsin. Beide Teile läfst man einige Zeit (24—48 Stdn. oder auch länger) bei 25—30° stehen und bestimmt sodann nach vorausgegangener Reinigung deren Drehungsvermögen. Wenn das Organ ein durch Emulsin spaltbares Glucosid enthält, so wird der mit Emulsin versetzte Teil des wss. Auszuges einen Rückgang der Drehung nach rechts zeigen. Auf diese Weise wurde die Ggw. eines Glucosids nachgewiesen in der Zwiebel von Colchicum autumnale L., in den Knollen von Loroglossum hircinum Rich., in dem Rhizom von Scrophularia nodosa L., in der Rinde von Betula alba L. u. Fraxinus excelsior L., in dem Samen von Aucuba japonica L., Hibiscus esculentus L. und Strychnos potatorum L., in der Wurzel von Digitalis purpurea L., Dispsacus pilosus L., Verbascum Thapsus L., Valeriana officinalis L. Vor allem aber fanden sich Glucoside in den Blättern, u. zwar ohne Ausnahme in denjenigen der bis jetzt untersuchten Caprifoliaceen, Koniferen und Oleaceen.

Um festzustellen, ob das auf die angegebene Weise nachgewiesene Glucosid ein bereits bekanntes ist oder nicht, hat man nur nötig, das Verhältnis zwischen dem Rückgang der Drehung unter dem Einflufs des Emulsins und der gleichzeitig gebildeten Glucosemenge zu ermitteln. Dieses Verhältnis, d. h. die Menge Glucose q, deren B. in 100 ccm Fl. bei einem bekannten Glucosid einem Rückgang der Drehung um 1° entspricht, berechnet sich nach folgender Formel: $q = \frac{100\,g}{2\,R\,m + 105\,g}$, wo m das Mol.-Gew. des Glucosids, g das Gewicht der von 1 Mol. Glucosid gebildeten Glucose, R das Drehungsvermögen des Glucosids bedeutet. Dieser Wert q beträgt für Amygdalin 0,490, für Amygdonitrilglucosid 0,517, für Aucubin 0,144, für Coniferin 0,278, für Gentiopikrin 0,111, für Piceïn 0,261, für Prulaurasin 0,358, für Sambunigrin 0,281, für Syringin 0,570 g.

Die Methode wird versagen, wenn ein Organ mehrere durch Emulsin spaltbare Glucoside enthält, oder wenn die Verhältniszahlen von zwei Glucosiden einander gleich sein oder sehr nahe kommen werden. In diesen Fällen wird das aufmerksame Studium der Gärung häufig die nötigen Fingerzeige liefern. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 369—75. 16/4.) DÜSTERBEHN.

T. Krasnosselski, *Bildung der Atmungsenzyme in verletzten Zwiebeln von Allium Cepa.* Man findet in den verletzten und gefrorenen Zwiebeln und in dem daraus erhaltenen Safte keine Oxygenasen. Die Menge der Peroxydasen in denselben Objekten wächst mit derselben Regelmäfsigkeit, wie die Atmungsenergie. Wenn aber die Atmungsenergie schon zu sinken beginnt, steigert sich die Peroxydasenquantität noch weiter. Der aus der gefrorenen Zwiebel erhaltene Saft enthält alle Tage nach der Verletzung Katalase. Die Atmungskoeffizienten zeigen, dafs gleich nach dem Auftauen die CO_2-Ausscheidung gröfser ist, als die Sauerstoffabsorption. Später wird aber das Umgekehrte konstatiert. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 134—41. 25/4. [18/3.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. der Univ.) RONA.

R. Chodat und **E. Rouge**, *Die Sycochymase oder das Labferment der Ficus*

carica. Das in allen Blättern und Zweigen von Ficus carica vorkommende Enzym koaguliert Milch und wird daher in Majorka zur Bereitung von Käse verwandt, indem man es zu gekochter, h. Milch zusetzt. Nach den Verss., die Vf. mit den Zweigen des Baumes anstellte, ist die Koagulationsgeschwindigkeit roher Milch bei 35° eine geringe, dagegen zwischen 64—80° eine sehr grofse; noch schneller vollzieht sich die Koagulation in sterilisierter Milch.

Das Ferment, welches man mittels 7%ig. NaCl-Lsg. aus seiner Lsg. ausfällt, verhält sich etwas anders als das in den Zellen der Pflanzenteile eingeschlossene. Unter 70° wirkt es auf rohe Milch nur schwach ein, stärker auf sterilisierte; über 70° hören die Unterschiede auf. — Wird das Ferment auf hohe Temperatur erhitzt, so nimmt seine Einw. auf rohe Milch ab, es wird sogar wirkungslos, wogegen es noch auf sterilisierte Milch einwirkt. Letztere wird durch geringere Fermentmengen koaguliert, als die erstere. Die Gerinnungszeit nimmt bei steigender Fermentmenge bis zu einer Grenze ab, die für sterilisierte Milch tiefer als für die rohe Milch liegt. — Nimmt man sehr grofse Fermentmengen, so ist dieser Unterschied sehr gering. Ggw. von Kalksalzen ist für den Eintritt der Gerinnung nicht erforderlich; die nach Entfernung des Kalks durch Oxalate eintretende Gerinnungsverlangsamung ist vielleicht auf eine Hemmung der Gerinnung durch die Oxalate zurückzuführen. Die Kalksalze sind möglicherweise im Stande, die Rk. zu beschleunigen. Das Gesetz von SEGELKE und STORCH, nach dem das Prod. von Gerinnungszeit u. Masse des Ferments ein konstantes ist, hat sich für das hier untersuchte Ferment nicht bestätigt. Das Ferment von Ficus carica unterscheidet sich demnach durch mancherlei Eigenschaften vom tierischen Lab, weshalb Vff. ihm einen besonderen Namen, nämlich Sycochymase, beilegen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **16.** II. Abt. 1—9. 6/3. Genf. Botan. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

G. André, *Studie über die Variationen des Stickstoffs und der Phosphorsäure in den Säften einer Fettpflanze.* (cf. S. 480. 690.) Vf. untersuchte die Verteilung des N und der H_3PO_4 in den Säften von *Mesembrianthemum cristallinum* während verschiedener Vegetationsperioden. In denselben Wachstumsperioden zeigen H_3PO_4 und l. N dieselben Maxima. Das Verhältnis zwischen Gesamtphosphorsäure und Gesamtstickstoff desselben Saftes ist von einer gewissen Zeit an merkwürdig konstant: 0,83, 1,04, 1,04, 1,06, 1,04. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 902—4. [9/4.*].) RONA.

Eug. Charabot u. G. Laloue, *Bildung und Verteilung der Terpenverbindungen bei dem süfsfrüchtigen Orangenbaume.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **137.** 996; **138.** 1229. 1513; C. **1904.** I. 296; II. 48. 349.) Bildung und Verteilung des ätherischen Öles: Untersucht wurden sehr junge Zweige (26/5.), ältere Zweige (17/6.) und 2—4 Jahre alte Zweige. Im ersten Stadium der Entw. sind die Blätter weit ölreicher als die Stengel, wenngleich die Ölmenge in den Stengeln eine relativ hohe ist. Dem absol. Gewicht nach enthält das ganz junge Blatt fast 12 mal mehr äth. Öl als der Stengel. Im zweiten Stadium der Entw. hat sich der Ölgehalt, bezogen auf Trockengewicht, in den Stengeln vermindert, in den Blättern vergröfsert; in beiden Organen zusammengenommen ist er gröfser geworden. Im dritten Stadium der Entw. hat die Menge des äth. Öles im Stengel in merklicher Weise abgenommen; ebenso hat sie sich im Blatt deutlich vermindert. In dem einem Blatte entsprechenden Gewicht Stengel hat eine Abnahme an äth. Öl um 50% stattgefunden, während in dem einzelnen Blatte sich das Gewicht des äth. Öles vermehrt hat. Alles in allem hat also in dem Zeitraum zwischen dem zweiten und dritten Entwicklungsstadium eine Neubildung an äth. Öl stattgefunden, doch gleicht der Übertritt von äth. Öl in den Stengel den Verbrauch an Riechstoffen in

diesem Organ und den Abfluſs des äth. Öles in die übrigen Teile der Pflanze nicht aus.

Verteilung der verschiedenen Bestandteile des ätherischen Öles: Das Citral findet sich im Öl der Blätter in gröſserer Menge als im Öl der Stengel; ferner ist die Citralmenge im Blatt selbst gröſser als im Stengel. Während des ersten und zweiten Entwicklungsstadiums nimmt die Citralmenge im äth. Öle der Blätter ebenso zu wie der Estergehalt; das Verhältnis zwischen gebundenem und Gesamtalkohol wächst ebenfalls, während sich der Gehalt an Gesamtalkohol vermindert. Am Schluſs der Entw. wird die Esterifizierung eine weniger lebhafte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 798—801. [26/3.*]; Wiss. und industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS, Grasse [2] **2**. 22—31. Okt. 1905.) DÜSTERBEHN.

Ulrich Friedemann, *Organeiweiſs und Nahrungseiweiſs.* Vf. untersuchte mittels der Präzipitinrk., wie sich das Serum von hungernden u. fressenden Hunden verhalte, eine Frage, die mit dem alten Streit über das physiologische Verhalten des Eiweiſses im Organismus (LIEBIG, VOIT, PFLÜGER) in Zusammenhang steht. Höherwertige Immunsera lieſsen bei den Verss. irgendeine Differenz zwischen dem Serum des hungernden und des genährten Hundes nicht erkennen. Wird die Immunisierung nicht hoch getrieben, so verhalten sich die resultierenden Kaninchenimmunsera allerdings den Hundeseris gegenüber verschieden; irgendeine klar übersehbare Beziehung zwischen der Konstitution der Immunsera und dem Ernährungszustand des Hundes, dessen Serum sie erzeugt hatte, lieſs sich jedoch nicht feststellen. Es ist möglich, daſs schon geringe Schwankungen im Hämoglobingehalt der Sera, die gerade bei Hunden sich nicht immer völlig vermeiden lassen, die präzipitierenden Eigenschaften des Hundeserums in qualitativer Hinsicht verändern können. (Arch. f. Hyg. **55**. 323—34. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Ulrich Friedemann, *Über die Fällungen von Eiweiſs durch andere Kolloide und ihre Beziehungen zu den Immunkörperreaktionen.* Vf. studierte die Fällungen zwischen anorganischen Kolloiden und Eiweiſs. Von ersteren wurden benutzt $Cr_2(OH)_6$, $Fe_2(OH)_6$, SiO_2, Molybdänsäure, Sb_2S_3, As_2S_3, Ag nach CAREY LEA, Pt nach BREDIG. Die Resultate faſst Vf. in folgende Sätze zusammen: Salzfreies Eiweiſs fällt mit allen untersuchten basischen und sauren Kolloiden. Bei derselben Kolloideiweiſsmischung hat Salzzusatz gleichzeitig einen hemmenden und fällungsbefördernden Einfluſs. Der Erfolg hängt von dem Mengenverhältnis ab, in dem Kolloid u. Eiweiſs gemischt werden. Die Schutzwrkg. der Eiweiſskörper stellt sich als ein Teil der Fällungskurve zwischen Eiweiſs u. Kolloid in salzhaltiger Lsg. dar. — Anorganische Kolloide fällen auch elektrisch gleichsinniggeladenes Eiweiſs; das Fällungsvermögen der Ionen ist eine Funktion ihrer dielektrischen Anziehung auf das W.

Die Rolle der Salze bei der Präzipitinrk. ist der bei der Kolloideiweiſsfällung ähnlich. Bakterien (Typhus, Coli, Vibrio METSCHNIKOFF) werden durch salzfreies Serum agglutiniert (bis 1 : 1000); es besteht in dieser Beziehung kein Unterschied zwischen Normal- und Immunseris. (Arch. f. Hyg. **55**. 361—89. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Stutzer, *Agrikulturchemie.* Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 313—16. 7/4.) BLOCH.

Arthur Harden und **William John Young**, *Das alkoholische Ferment des Hefesaftes.* Vff. teilen in dieser Abhandlung ausführlich die Verss. mit, die den Einfluſs des Zusatzes von gekochtem und filtriertem Hefesaft zu Hefesaft bei der Gärung von Glucose betreffen, und der in einer dem zugesetzten Volumen von gekochtem (frischem oder autolysiertem) Hefesaft fast proportionalen Erhöhung der Gärwirkung besteht (vgl. S. 257). Durch Dialyse lieſs sich der Hefesaft in zwei Fraktionen teilen, in einen inaktiven Rückstand und in ein Dialysat, das, selbst unwirksam, den Rückstand zu dialysieren vermag. Die Verss. zeigen, daſs die Gärwrkg. von Hefesaft von der Ggw. einer dialysierbaren, durch Hitze nicht zerstörbaren Substanz abhängt. Ferner wird die anfängliche sehr starke CO_2-Entw. bei Zusatz von gekochtem Hefesaft, sowie die längere Dauer der Gärung unter diesen Umständen (vgl. Proceedings Chem. Soc. **21**. 189; C. **1905**. II. 347) an Kurven illustriert. Was die quantitativen Verhältnisse der anfänglichen starken CO_2-Entw. bei Zusatz von Phosphaten oder (stets Phosphate enthaltendem) gekochtem Hefesaft anlangt, so ergab sich, daſs bei der Mehrentw. von CO_2 jedem Atom in Form von Phosphaten hinzugefügtem Phosphor 1 Mol. CO_2 entspricht. Läſst man die Gärung in Ggw. von Phosphaten vor sich gehen, bis die CO_2-Entw. konstant geworden ist, u. fügt man eine zweite Phosphatmenge zu, so erfolgt eine mehrmalige, der ersten gleiche schnelle CO_2-Entw. Der Prozeſs kann jedoch nicht beliebig wiederholt werden; ist eine gewisse Grenze erreicht, so erfolgt die Rk. nicht mehr. Ob die erwähnten Tatsachen durch die Ggw. zweier besonderer Enzyme oder einfach durch die erhöhte Tätigkeit eines Enzyms erklärt werden können, ist noch zu entscheiden. — Die in der Anfangsperiode entwickelte CO_2 nach Zusatz von Phosphaten ist das Prod. einer wirklichen alkoh. Gärung, bei welcher A. und CO_2 in äquivalenten Mengen produziert werden. Der nach der Gärung nicht mehr durch Magnesiamixtur fällbare Phosphor (vgl. Proceedings Chem. Soc. **21**. 109; C. **1905**. II. 347) ist wahrscheinlich in einer (möglicherweise esterartigen) Verb. mit Glucose in der vergorenen Fl. vorhanden. — Ob die gesamte Erscheinung der Glucosegärung durch Hefesaft von der Ggw. von Phosphaten abhängt, ist nicht definitiv entschieden. Zweifellos ruft Zusatz von Phosphaten eine gröſsere Zunahme der ganzen Gärung hervor, als es nur der äquivalenten CO_2-Menge, die in der Anfangsperiode entwickelt wird, entspricht. — Bei den Verss. wurde die Konzentration des Zuckers stets konstant gehalten. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 405 bis 420. 12/4. [1/2.*] LISTER Inst. Chem. Lab.) RONA.

A. Osterwalder, *Weitere Beiträge zur Kenntnis unserer Obstweinhefen.* Vf. teilt die morphologischen und gärungsphysiologischen Eigenschaften von verschiedenen Obstweinhefen mit. Die gärkräftigsten Vertreter der letzteren gehören verschiedenen Arten an, die in morphologischer Hinsicht leicht voneinander zu trennen sind, während in gärungsphysiologischer Hinsicht die Diagnose schwieriger wird. Vf. gibt eine Gruppierung der Hefen nach dieser Richtung hin. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **16**. II. Abt. 35—52. 6/3. Wädensweil. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) PROSKAUER.

H. Will, *Beiträge zur Kenntnis der Sproſspilze ohne Sporenbildung, welche in Brauereibetrieben und deren Umgebung vorkommen.* II. Mitteilung. Vf. bringt zunächst einige Nachträge zu seiner I. Mitteilung über das Verhalten von 15 Sproſspilzen in Würze und Bier, sowie gegenüber Bierhefe (Z. f. ges. Brauw. **26**. 265; C. **1903**. I. 1429). Es wurden in gleicher Weise, wie früher, eine andere untergärige Bierhefe, Rasse P, dann die wilden Hefen Hansen (früher Sacch. ellipsoideus II) und Sacch. validus Hansen (früher Sacch. Pastorianus III) bei starker Ein-

saat geprüft. Auch hierbei zeigte sich eine verschiedene Widerstandsfähigkeit der vorliegenden Sproßpilze gegenüber verschiedenen Rassen von Bierhefe.

Weitere Verss. ergaben, daß nach Infektion konsumreifen Bieres auf der Flasche mit kräftigen Zellen der zum Vers. herangezogenen Organismen bei gutem, dichtem Verschluß der Flaschen, als bei möglichstem Entzug von Luft, eine Beeinträchtigung so gut wie ausgeschlossen erscheint, um so mehr als auch durch die Entw. der Organismen der Geschmack des Bieres, so weit sich dieser bei dem aus sterilisierter Würze hergestellten Reinhefebier beurteilen ließ, nicht beeinflußt war. (Z. f. ges. Brauw. **29.** 241—43. 20/4. [30/3.] München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.)

PROSKAUER.

Gottlieb Salus, *Neue biologische Beziehungen zwischen Coli- und Typhusbakterien. Zugleich ein Beitrag zur Lehre vom Aggressin.* Die sterilen, an sich ungiftigen Exsudate von durch Colibacillen getöteten Tieren enthalten ein spezifisches Aggressin, welches mit untertödlichen Gaben der Colibacillen injiziert, dieselben in tödliche verwandelt und — nach dem Sektionsbefunde — die leichtere Infektion in eine schwerere umändert. Das Aggressin des Colibacillus verhilft in gleichem Maße auch dem Typhusbacillus zur Vermehrung im Tierkörper. Auch das *Typhusaggressin* schützt nicht nur den Typhusbacillus, sondern in gleicher Weise auch den Colibacillus vor der Vernichtung durch die Abwehrkräfte des Organismus. Die Aggressinimmunität beim Colibacillus ist weder von konstanter Agglutininbildung, noch von bakteriziden Fähigkeiten des Blutserums begleitet. Sie ist vielmehr insofern eigenartig, als der antiaggressive Zustand eine Vermehrung der eingebrachten Bazillen im Tierkörper verhindert. (Arch. f. Hyg. **55.** 335—60. Prag. Hyg. Inst. d. Deutsch. Univ.)

PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

E. W. Hilgard, *Eigentümlichkeiten der Verwitterung und Bodenbildung in trockenen und feuchten Gegenden.* Können aride Gegenden bewässert werden, so weisen sie eine geradezu unerschöpfliche Fruchtbarkeit auf. Dieselbe wird in physikalischer Hinsicht hauptsächlich durch die pulverige und außerordentlich tiefgründige Beschaffenheit solchen Bodens bedingt, wurde doch beobachtet, daß Pflanzenwurzeln 12 und mehr Fuß tief eingedrungen waren. Nicht minder groß sind die chemischen Differenzen. Als durchschnittliche Zus. der humiden u. ariden (in Klammern) Böden der Vereinigten Staaten gibt Vf. folgende Zahlen: Unl. Rückstand und l. SiO_2 87,68 (75,87), K_2O 0,21 (0,67), Na_2O 0,14 (0,35), CaO 0,19 (1,43), MgO 0,29 (1,27), MnO 0,13 (0,11), Fe_2O_3 3,88 (5,48), Al_2O_3 3,66 (7,21), P_2O_5 0,12 (0,16), SO_3 0,05 (0,06), H_2O + organische Substanz 4,40 (5,15), Humus 1,22 (1,12), N im Humus 5,00 (15,23), N im Boden 0,17 (0,14). Bezüglich der Begründung dieser Zahlen aus dem Gang der Verwitterung muß auf das Original verwiesen werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21.** 261—69. April.)

ETZOLD.

E. Michelet u. John Sebelien, *Einige Analysen natürlicher Humuskörper.* Vff. wenden die verschiedenen Methoden zur Best. einzelner Atomgruppen auf natürliche Humuskörper (vermodertes Holz, Moor, Ackererde etc.) an und bestimmen darin nach TOLLENS u. COUNCLER die Furfurol-, bezw. Methylfurfurol abgebenden Substanzen (Pentosan, bezw. Methylpentosan), sowie nach ZEISEL die Methoxylgruppen (vermutlich von der Ligninsubstanz der Rohzellulose herrührend); außerdem ermitteln sie den N nach KJELDAHL-GUNNING-ATTERBERG u. den C- und H-Gehalt durch Elementaranalyse. Die Resultate sind, wie aus einer Tabelle zu ersehen, bei den verschiedenen Substanzen sehr verschieden. In lufttrockener Sub-

stanz schwankt der C zwischen 38,73—60,34; H zwischen 3,83—7,98; N zwischen 0,50—4,01; Pentosan zwischen 1,08—7,84; Methylpentosan zwischen 1,52—3,66 und die Methoxylzahl zwischen 0,30—3,54%, ohne daſs irgend welche Regelmäſsigkeiten zu beachten wären. In frischem Zustande scheint Holz dagegen auf Grund einiger mitgeteilten Analysen weniger Methylpentosan als Pentosan zu enthalten, welch' letzteres bei der Verwesung stärker angegriffen wird; infolge dessen sind die daraus entstandenen Humusprodd. an Pentosan ärmer. Daraufhin lassen sich manchmal Schlüsse ziehen auf die Ursprungsprodd. der Humussubstanzen. Verss., die Verteilung dieser Atomgruppen in den durch Behandlung mit alkal. Lösungsmitteln entmischten Fraktionen etc. festzustellen, werden in Aussicht gestellt. (Chem.-Ztg. **30**. 356—58.)
DITTRICH.

E. Bréal, *Kupferbehandlung der Saat.* (Vgl. BRÉAL u. GIUSTINIANI, C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 554; C. **1904**. II. 1430.) Vf. berichtet über die im Laufe des letzten Jahres mit der l. c. angegebenen Kupferbehandlung erzielten Resultate. Die Behandlung der Saat (Mais, Roggen, Hafer, Gerste) mit Kupfersulfat und Kalk schützt dieselbe nicht nur gegen kryptogamische Krankheiten, sondern begünstigt gleichzeitig das Aufgehen der Samen und sichert ihnen eine bessere Nutzbarmachung ihrer Reservestoffe, wodurch ein gleich zu Beginn der Entw. bemerkbares Übergewicht an pflanzlicher Tätigkeit erzielt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 904—6. [9/4.*].)
DÜSTERBEHN.

A. Halenke und **M. Kling**, *Untersuchungen über die Futtermittel des Handels: Rizinusrückstände.* Die zu den vom Verbande deutscher landw. Vers.-Stationen veranlaſsten Monographien gehörige Abhandlung ist eine zusammenfassende, durch eigene Analysen der Vff. ergänzte Darst. der bisherigen Kenntnisse über die Rizinuspflanze, die Samen, ihre Struktur und chemische Zus., die bei der Ölgewinnung verbleibenden Rückstände, das Gift der Samen, die entgifteten Rückstände als Futtermittel und die Rückstände als Verfälschungsmittel. (Landw. Vers.-Stat. **64**. 51—86. 2/4.)
MACH.

Analytische Chemie.

G. Bruhns, *Eine neue Art, Analysenergebnisse zusammenzustellen — gleichzeitig zur Abwehr eines unpraktischen Vorschlages.* Der von PETERSEN (S. 963) gemachte Vorschlag ist nach Vfs. Darlegungen nur scheinbar einfacher als die übliche prozentische Berechnung der Analysenergebnisse, weil die gleichen Buchstaben in seinen verschiedenen Formeln ganz verschiedene Begriffe bezeichnen, und weil die Formeln voneinander abhängig sind. Auſserdem kann der neue Begriff des titrimetrischen Äquivalentgewichts direkt zu Verwechslungen mit dem gewöhnlichen Äquivalentgewicht Veranlassung geben. Vf. schlägt seinerseits als Vereinfachung vor, daſs als Ergebnis der Analyse nicht die auf Gewichtsverhältnissen beruhenden Prozentzahlen oder überhaupt Gewichtsmengen angegeben werden, sondern nur Wertmengen, also Äquivalentmengen, zweckmäſsig ausgedrückt durch Raumteile von n. Lsgg. Als kurze Bezeichnung für dieses Verhältnis könnte das Zeichen „%n" dienen, das als Prozentnormal zu lesen wäre. Die Zweckmäſsigkeit seiner neuen Vorschläge führt Vf. am Beispiel einer Wasseranalyse vor. (Z. f. anal. Ch. **45**. 204—16. April. Charlottenburg.)
WOY.

C. Hahn, *Neue Orsatapparate für die technische Gasanalyse.* (J. f. Gasbel. **49**. 367—70. — C. **1906**. I. 1287).
BLOCH.

Joseph de Kozlowski, *Bestimmung der Dichte des raffinierten Zuckers.* Der

vom Vortragenden beschriebene *Apparat* zur Best. der D. von Raffinade ist mit dem von KORTOWSKI (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1905**. 858; C. **1905**. II. 1053) angegebenen identisch. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1005—6. Vortrag, geh. auf d. Kongr. f. Zuckerfabr. u. Brennerei zu Lüttich am 7/7. 1905.) MACH.

E. Viviani u. **D. Galeati**, *Neuer Apparat für die Bestimmung der Saccharose in den Rüben.* Die Schnellmethode zur Best. des *Zuckers* in der Rübe erfordert den Zusatz eines bestimmten Volumens von basischer Bleiacetatlsg. zu dem abgewogenen Rübenbrei. Vff. bedienen sich hierfür einer automatischen *Abmeſsvorrichtung:* Ein cylinderförmiges Gefäſs trägt oben einen eingeschliffenen, durch Federn festgehaltenen Glasstopfen, durch den ein beiderseits offenes Glasrohr geht, unten einen Dreiweghahn zum Zulaufenlassen, bezw. Ablassen der Fl. Ein im Innern des Gefäſses durch geeignete Führungen centrierter Schwimmer trägt oben ein mit Hg gefülltes Näpfchen. Hebt sich beim Füllen des Gefäſses der Schwimmer so hoch, daſs das Glasrohr des Stopfens in das Hg-Näpfchen taucht, so hört der weitere Zulauf der Fl. auf. Um eine ganz gleichmäſsige Füllung zu erreichen, ist das Vorratsgefäſs zweckmäſsig als MARIOTTEsche Flasche mit konstantem Niveau einzurichten. Dem App. ist eine Tara beigefügt, die der anzuwendenden Menge von Rübenbrei entspricht, und die zu dem von dem App. abgemessenen Volumen in dem von den Vff. neu ermittelten (s. nachstehendes Ref.) Verhältnis 1 : 2,93 steht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1015—16. März.) MACH.

E. Viviani und **D. Galeati**, *Über die Bestimmung der Saccharose in den italienischen Rüben.* Nach den von den Vff. während zweier Kampagnen durchgeführten vergleichenden Bestst. ist die k. wss. Digestion nach PELLET der alkoh. Extraktion, sowie der alkoh. und der h. wss. Digestion völlig ebenbürtig und als die klassische Methode zur Best. des *Zuckers* in der *Rübe* zu bezeichnen. Nach allen Methoden werden gleiche Werte erhalten, wenn genau nach den Vorschriften von H. PELLET gearbeitet wird. Der gegen die Methode PELLET erhobene Einwand, daſs das basische Bleiacetat die optisch-aktiven Nichtzuckerstoffe unvollständig ausfällt, ist nicht zutreffend, da die gefundenen Werte auch bei hohem Gehalt der Rübe an Nichtzuckerstoffen nicht verschieden waren.

Bei der Schnellmethode mittels der App. von LE DOCTE und KRÜGER (Dtsch. Zuckerind. **1896**. 2289 u. 2434) wurde in den italienischen Rüben gegenüber der k. wss. Digestion ständig 0,2—0,35%, im Mittel 0,23%, weniger gefunden. Zur Aufklärung dieser Erscheinung unternommene Unterss. führten zu dem übereinstimmenden Ergebnis, daſs bei italienischen Rüben an Stelle des bisherigen Verhältnisses zwischen Gewicht des Rübenbreies und Volumen der Bleiacetatlsg. von 1 : 3 ein solches von 1 : 2,93 (s. vorst. Ref.) anzunehmen ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1016—20. März.) MACH.

Hugo Hermann, *Studien über die Elementaranalyse organischer Substanzen.* Erwiderung auf DENNSTEDTs (S. 1045) Kritik. Aufrechterhaltung der (Z. f. anal. Ch. **44**. 686; C. **1905**. II. 1381) gezogenen Schlüsse. (Z. f. anal. Ch. **45**. 236—38. 17/3. [Februar.] Wien. Lab. f. chem. Technologie anorg. Stoffe.) BLOCH.

E. Manzella, *Bestimmung der Feuchtigkeit in natürlichen festen Brennstoffen.* Vf. empfiehlt zur Best. der Feuchtigkeit in Brennstoffen die von FR. BALLNER (Arch. f. Hyg. **37**. 310; C. **1900**. II. 502) angegebene Methode. In einem SCHEIBLERschen Exsikkator werden 4—6 g der betreffenden Probe, fein gepulvert, bei Ggw. von P_2O_5 getrocknet, mit einer Wasserstrahlluftpumpe evakuiert und die Operation bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Vergleichende Verss. zur Best. der Feuchtig-

keit in 3 Anthracenproben, a) Steam coal von Newcastle, b) derselben Probe nach 4-tägigem Stehen an feuchter Luft und c) einer pyrithaltigen (3,83 %₀ S) Anthracenprobe ergaben die besten Resultate beim Trocknen im Vakuum bei Ggw. von P_2O_5 in der angegebenen Weise. Weit niedrigere Resultate wurden mit P_2O_5 bei gewöhnlichem Druck oder beim Erwärmen im Luftbade auf 115° oder auch beim Trocknen im Vakuum bei Ggw. von H_2SO_4 erzielt. Mit dem App. von ROCHLEDER erhielt Vf. beim Erhitzen im Luftbade bei 115° unter Anwendung eines REICHERTschen Thermoregulators und unter Durchleiten eines reinen trocknen CO_2-Stromes ebenfalls gute Resultate und in noch weit kürzerer Zeit (2—4 Stdn.) als nach der Methode von BALLNER (24 Stdn.), doch ist diese letztere wegen ihrer leichten Ausführbarkeit für praktische Zwecke zu bevorzugen, zumal die Unters. eines Brennstoffes doch an u. für sich meist 2 Tage in Anspruch nimmt. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 109—13. 7/4. 1906. [Juli 1905]. Palermo. Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri.) ROTH-Breslau.

S. P. L. Sörensen und **A. C. Andersen**, *Über die Anwendung von Natriumcarbonat und Natriumoxalat als Urtitersubstanz in der Acidimetrie.* Durch die Kontroverse der Vff. mit LUNGE (Z. f. angew. Ch. **18**. 1520; C. **1905**. II. 1284) kann als festgestellt betrachtet werden, daſs das Natriumcarbonat nach LUNGE getrocknet u. das Natriumoxalat nach SÖRENSEN als Ursubstanzen für die Acidimetrie praktisch gleich gute Dienste leisten, selbst wenn eine möglichst groſse Genauigkeit angestrebt wird. Differenzpunkte bestehen noch darin, daſs Vff. in der nach LUNGE getrockneten Soda ganz kleine Mengen von Natriumhydroxyd gefunden, während LUNGE nur eine verschwindend kleine, völlig unwesentliche Menge finden konnte. Dieser Punkt dürfte sich dahin aufklären, daſs Vff. bei der Prüfung der Soda mit $BaCl_2$ ganz in der Kälte gearbeitet haben, während LUNGE w. W. verwendet hat, u. daſs in der Kälte sich geringe Mengen von Bariumdicarbonat bilden, die erst durch längeres Stehen oder durch Erwärmen zers. werden. Die Prüfung der Soda auf NaOH wird am besten so ausgeführt: In einem konischen Kolben von Jenaerglas werden 200 ccm mit Phenolphtaleïn versetztes W. unter stetiger Zuleitung von CO_2-freier Luft bis zu ca. 100 ccm eingekocht. Dem w. W. werden 2 g der vorliegenden Natriumcarbonatprobe und gleich nach Lösen derselben ca. 8 g Bariumchlorid zugesetzt, stets unter Zuleitung von CO_2-freier Luft. Nach gutem Schütteln wird in W. gekühlt, wonach man, wenn die abgekühlte Fl. rot ist, mit $^1/_{10}$-n. HCl bis zur Entfärbung titriert. Bei dieser Prüfungsweise zeigten sich in der Tat in der nach LUNGE geglühten Soda nur ganz verschwindend kleine, praktisch zu vernachlässigende Mengen Hydroxyd. Ferner spricht LUNGE dem Natriumoxalat eine geringe Hygroskopizität zu, irrt aber, wie Vff. erweisen. Das Na-Oxalat ist völlig unhygroskopisch u. kann jahrelang, ohne irgend welche Veränderungen zu erleiden, aufbewahrt werden.

Was die Frage betrifft, ob Methylorange oder Phenolphtaleïn als Indikator vorzuziehen ist, so fassen Vff. ihre Anschauung dahin zusammen, daſs bei gewöhnlichen Analysen die allgemein brauchbare Methylorangetitrierung wegen ihrer groſsen Einfachheit vorzügliche Dienste leistet, während bei Analysen, wo eine möglichst groſse Genauigkeit angestrebt wird, entweder die modifizierte Methylorangetitrierung, d. h. Titrierung in CO_2-gesättigter Fl. bis zu KÜSTERs N-Färbung oder noch besser die Phenolphtaleïntitrierung angewendet werden muſs. (Z. f. anal. Ch. **45**. 217—31. April 1906. [Dez. 1905.] Kopenhagen. CARLSBERGsches Lab. Valby.) WOY.

J. Ville und **E. Derrien**, *Neues Verfahren zum Nachweis von Fluor in den Nahrungsmitteln.* Das Prinzip des neuen Verf. beruht auf der Beobachtung, daſs das Absorptionsspektrum des Methämoglobins durch NaF in charakteristischer Weise

verändert wird, indem das im Rot befindliche Band des Methämoglobins, λ = 633, verschwindet und durch ein neues, rechts vom früheren befindliches, λ = 612, ersetzt wird (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 743. 1195; C. **1905**. I. 1152. 1708). Dieses Band des fluorierten Methämoglobins wird als MENZIESsches Band bezeichnet. Die Arbeitsweise ist folgende. Man versetzt defibriniertes Blut mit dem vierfachen Volumen 1‰ig. Kaliumoxalatlsg., filtriert und methämoglobinisiert das Filtrat, indem man in 50 ccm desselben eine geringe Menge Ferricyankalium auflöst. Diese Fl. führt im folgenden die Bezeichnung „Reagensblut". Auf 25 ccm der zu prüfenden Fl. verwendet man 1—1,5 ccm dieses Reagenzes. In den meisten Fällen genügen bei der spektroskopischen Unters. Reagensgläser von 15 mm Durchmesser. Das Blutreagens darf natürlich nur mit klaren, ungefärbten Fll. zusammengebracht werden, die, wenn nötig, vorher von allen Substanzen befreit worden sind, welche das Reagens oder die Fluorverbb. fällen könnten. Bei der Unters. der Weine empfiehlt es sich, das Blut anstatt durch Ferricyankalium durch gefälltes MnO_2 zu methämoglobinisieren.

Nachweis von Fluor im Wein: 1. Rotweine: 100 ccm Wein dampft man zur Entfernung des A. auf die Hälfte oder ein Drittel ein, ergänzt das Volumen wieder mit destilliertem W., schüttelt 50 ccm der Fl. mit 1 g gefälltem, reinem MnO_2, filtriert, versetzt 25 ccm des Filtrats mit 0,1 g MnO_2 und 1—1,5 ccm defibrinierten, mit dem vierfachen Volumen 1‰ig. Kaliumoxalatlsg. verd. Blutes, schüttelt, filtriert und prüft. Besser noch behandelt man die 100 ccm entalkoholisierten Weines mit 2 g gefälltem MnO_2, filtriert, versetzt 50 ccm des Filtrats mit 5 ccm einer Eiweifslsg. aus 1 Tl. Hühnereiweifs und 2 Tln. 1%ig. Kaliumoxalatlsg., kocht auf, filtriert nach dem Erkalten, versetzt 25 ccm des Filtrats mit 1—1,5 ccm Reagensblut und prüft. Weine mit 0,08—0,1 g NaF pro l lassen das MENZIESsche Band sehr deutlich erkennen. Bei Weinen, welche nur 0,03—0,05 g NaF pro l enthalten, mufs den 25 ccm Fl. 0,5 ccm Blutreagens mehr zugesetzt und die Prüfung in einem weiteren Glase vorgenommen werden. Bei einem noch geringeren Fluorgehalt ist der Wein vorher zu konzentrieren, d. h. nach der Entfernung des A. nicht wieder zu verdünnen. — Weifse Süfsweine sind wie Rotweine in der zuletzt angegebenen Weise zu prüfen. — Trockene Weifsweine sind zuerst mit der Eiweifslsg. und dann mit gefälltem MnO_2 zu behandeln.

Nachweis von Fluor im Bier: Man dampft 50 ccm Bier auf die Hälfte ein, ergänzt das Volumen wieder mit destilliertem W., versetzt 25 ccm dieser Fl. mit 1—1,5 ccm Blutreagens und prüft.

Nachweis von Fluor in Milch: Man versetzt 50 ccm Milch tropfenweise mit 4 ccm einer 5%ig. Oxalsäurelsg., erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtriert, versetzt 25 ccm des Filtrats mit 1—1,5 ccm Blutreagens und prüft. — Der Nachweis von Fluor in Butter, Fett und Fleisch vollzieht sich in analoger Weise. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 239—46. 20/3.) DÜSTERBEHN.

Armand Gautier, *Über die Verwendung von Kupfer als Erreger im Marshschen Apparat.* Erwiderung auf die Publikation von ZOLTAN DE VAMOSSY (S. 703), in der Vf. hervorhebt, dafs der genannte Forscher nicht unter den gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet habe wie er. Ob bei der von Z. DE VAMOSSY gewählten Arbeitsweise das gesamte As in Ggw. von Kupfersalzen in dem App. zur Entw. kommt, wird Vf. untersuchen, sobald ihm seine Zeit dies erlaubt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 207—8. 20/3.) DÜSTERBEHN.

L. T. Thorne u. **E. H. Jeffers**, *Die Reinigung von Zink und Salzsäure von Arsen.* 1. Reines Handelszink wird in einem Tiegel geschmolzen und, wie HEHNER schon vorgeschlagen hat, gerade oberhalb des F. des Zn mit 1 g Na auf

1 „Pfund" Zn versetzt. Das Na braucht nicht vom Petroleum befreit zu werden. Das Zn wird noch wenige Minuten erhitzt, bis alles fl. ist, und dann in einen anderen, vorgewärmten Tiegel umgegossen. Läſst man die Temperatur nicht viel über den F. steigen, so unterbleibt die Oxydation. Dann erhitzt man noch eine halbe Stunde bei Rotglut, wodurch sich auf der Oberfläche ein fester Schaum sammelt. Diese Kruste enthält praktisch alles Arsen u. Natrium. Man durchstöſst sie, gieſst die geschmolzene M. um und schäumt sie eventuell ab, man erhitzt dann nochmals u. granuliert das Zn vor dem völligen Abkühlen. 15—20 g dieses Zn geben im MARSHschen App. keinen Spiegel.

2. Destillierte HCl wird zum D. 1,100 verd. u. dann mit einem Cu-Sn-Paar (4—8 : 1) digeriert. 2—3 g genügen für je 1 l S. Die S. wird allmählich erhitzt, bis bei 70° eine Rk. eintritt, und $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. im Kochen gehalten. Die S. wird dann direkt destilliert oder unter Luftabschluſs gekühlt. Ins Destilliergefäſs gibt man etwas Cu-Sn u. ein Stück Cu-Gaze. Handelsware muſs mehrfach so behandelt werden. In der Diskussion dieser Ergebnisse wird auf eine Herabsetzung der Empfindlichkeit des Zn für die Entw. des Arsenspiegels verwiesen, die durch Anwesenheit von Na hervorgerufen wird. Die Vff. glauben, diese Ansicht indes nicht anerkennen zu können. (The Analyst **31**. 101—5. April. [7/2.].) MEUSSER.

Frenkel, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Ammoniak in Gegenwart von Harnstoff.* Die nachstehend beschriebene Modifikation des SCHLÖSINGschen Verf. ermöglicht die Best. des NH_3 innerhalb 2 Stunden, wenn die Fl. nicht mehr als 0,1% NH_3 enthält, u. nicht mehr als 25 ccm dieser Fl. für jede einzelne Best. verwendet werden. Auf eine Kristallisierschale von 120 mm Durchmesser und 45 mm Höhe mit abgeschliffenem Rand wird unter Zuhilfenahme von Fett ein sphärischer Trichter mit ebenfalls abgeschliffenem Rande aufgedichtet. Der Hals des Trichters ist durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, dessen eine Öffnung eine bis auf den Boden der Schale reichende Röhre von 10 mm lichter Weite trägt, die auſsen mit 2 Waschflaschen in Verb. steht, von denen die eine mit verd. H_2SO_4, die andere mit konz. Kalilauge zwecks Zurückhaltung des NH_3 und der CO_2 der Luft gefüllt ist. Durch die andere Stopfenöffnung geht ein ebenfalls 10 mm weites Rohr, welches mit dem unteren Rande des Stopfens abschneidet und auſsen zu einem mit 25 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 beschickten Kolben führt. Ein fein ausgezogenes Rohr geht bis auf den Boden dieses Kolbens, ein weiteres kurzes führt zur Luftpumpe. Nachdem die Kristallisierschale mit 25 ccm Kalkmilch u. 25 ccm der auf NH_3 zu prüfenden Fl. beschickt ist, leitet man 2 Stunden lang einen Luftstrom durch den App. und titriert darauf die S. durch $^1/_{10}$-n. Lauge in Ggw. von Lackmus zurück. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 250—51. 20/3.) DÜSTERBEHN.

J. Bellier, *Über die Reaktion von Schlagdenhauffen.* (Vgl. GRIMBERT, S. 1116.) Die nachstehende Modifikation der Rk. von SCHLAGDENHAUFFEN besitzt eine Empfindlichkeit von 1 : 20000. Man versetzt die Magnesiumsalzlsg. mit einer Jodjodkaliumlsg. und darauf tropfenweise mit verd. Natronlauge; bei einem Gehalt von mehr als 0,02% Mg bildet sich rasch ein relativ reichlicher, rötlichbrauner Nd. Liegt ein geringerer Mg-Gehalt vor, so versetzt man 10 ccm der Mg-Lsg. mit 1 ccm einer mit Jod gesättigten, 1%ig. KJ-Lsg., darauf unter Schütteln mit 15 Tropfen einer $^1/_{10}$-n. Natronlauge; bei einem Gehalt von 0,01% Mg scheiden sich rasch rotbraune Flocken ab, während sich bei einem Gehalt von 0,005% Mg die Fl. nur rötlich-braungelb färbt. Letztere Färbung ist jedoch, wenn man sie mit derjenigen eines blinden Vers. vergleicht, noch deutlich wahrnehmbar. Ammoniumsalze, SS. und Alkalien verhindern die Rk. völlig, Kalk in groſsem Überschuſs verringert ihre Empfindlichkeit etwas. — Eine quantitative Best. des Mg läſst sich mit Hilfe dieser

Rk. nicht ausführen, auch erwies sich die Zus. des Nd. in Übereinstimmung mit den Angaben von GRIMBERT als nicht konstant. — Der Nd. läfst sich in grofser Menge erhalten, wenn man fein pulverisiertes Jod in der Kälte 24—48 Stunden auf MgO in Ggw. von etwas W. einwirken läfst. — Es fragt sich, ob es sich bei dieser Rk. nicht einfach um durch Jod gefärbte Magnesia handelt. — Behandelt man MgO in Ggw. von W. in der Siedehitze mit einem Überschufs von Jod, so erhält man eine dunkelgelbe Fl., die wahrscheinlich Magnesiumjodid, Magnesiumjodat u. überschüssiges Jod enthält. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 378—81. 16/4.) DÜSTERBEHN.

Ernst Murmann, *Über die Titrierung des Zinks durch Kaliumferrocyanid.* Der Vf. wollte den Fehler, der bei der Cyanidmethode gemacht wird, unter verschiedenen Umständen ziffernmäfsig festlegen, sowie die Titration direkt gestalten, die Tüpfelprobe unnötig machen. Dahingehende Verss. zeigten, dafs gröfsere Mengen von Salzen, unter anderem NH_4Cl, den Verbrauch an $K_4Fe(CN)_6$ nur langsam steigern, dafs HCl in steigernder Menge ebenfalls langsam den Verbrauch vermehrt, aber nicht in Mengen von mehr als 20 ccm (D. 1,075) auf 100—150 ccm Fl. vorhanden sein darf; 5 ccm reichen vollkommen aus. Da freie HNO_3 nicht vorhanden sein darf, empfiehlt sich für die heifse Methode Uranylchlorid statt Uranylnitrat. Ein Zusatz von wenig $FeCl_3$-Lsg. erwies sich nicht als zweckmäfsig, Uranylchlorid ist als Indikator vor Mo- u. W-Salzen vorzuziehen. (Z. f. anal. Ch. **45**. 174—81. 17/3. Pilsen.) BLOCH.

H. W. Armit und **A. Harden**, *Quantitative Bestimmung von geringen Quantitäten von Nickel in organischen Substanzen.* Die zu untersuchende Substanz wird in einem Porzellan-(nicht Platin)tiegel zunächst auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, über Bunsenflamme zum Schlufs im Gebläse vollständig verascht, dann wird 10 ccm reine HCl zugefügt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, u. dieser Prozefs wiederholt. Der Rückstand wird mit verd. HCl extrahiert und der Auszug filtriert. Enthält die zu untersuchende Substanz (z. B. Blut) viel Eisen, so wird sie mit einem Überschufs von NH_3 behandelt und filtriert. Sind Phosphate im Überschufs anwesend, so wird die k. Lsg. mit NH_3 gegen Lakmus neutral oder schwach sauer gemacht, ein Überschufs von Ammoniumacetat hinzugefügt (gewöhnlich 8—10 ccm einer 10%ig. Lsg.) und eine genügende Menge von Eisenchlorid, um die Fl. gelbrot zu färben. Das Gemisch wird gekocht. — Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne verdampft, in W. gel. und verd. HCl hinzugefügt (ca. 6 ccm 4-n. Säure). H_2S wird dann wenigstens $^1/_2$ Stunde durch die h. Lsg. geleitet, nach einigem Stehen filtriert, das Filtrat zur Trockne verdampft, in wenig W. gel. u. successive eine reine NaOH-Lsg. zu der h. Fl. zugesetzt, bis alles NH_3 entweicht. Das gefällte Nickelhydrat wird durch Zusatz von 1—2 ccm Br zu der k. Lsg. in das Nickeloxyd verwandelt, dies wird filtriert, in HCl gel., zur Trockne verdampft und in schwach angesäuertem W. gel. Zur quantitativen Best. werden abgemessenen Mengen der zu prüfenden Fl. 0,5 ccm 10%ig. NH_3-Lsg. und dieselbe Menge einer alkoh. α-Dimethylglyoximlsg., $CH_3C(NOH)C(NOH)CH_3$, hinzugefügt und auf 30 ccm aufgefüllt. Alle Lsgg. müssen k. sein. Die entstehende rosarote Färbung wird mit der Farbe einer Standardlsg. verglichen. Die geringste Menge in einer reinen Nickelsulfatlsg., welche die Rk. gibt, ist $^1/_{1000}$ mg. Arbeitet man mit 0,07 mg, so sind Unterschiede von $^1/_{1000}$ mg gut erkennbar, einer Fehlergrenze von $\pm 0,7\%$ entsprechend. Bei Anwendung von ca. 1 mg Nickel in Serum oder Blut war der Fehler in der Best. ca. 2%. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 420—23. 519. 12/4. [1/2.*] Chemical Department of the LISTER Institute of Preventive Medicine.) RONA.

Ed. Graefe, *Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Asphalt.* Bei der Best. des F. von Asphalt bedient man sich am besten als Heizfl. des Paraffins. Dem Übelstand, dafs das Paraffin den Asphalt auflöst, bevor er geschmolzen ist, umgeht man wie folgt: In die zur Best. benutzten Schmelzpunktsröhrchen wird unten ein kleiner Kork eingesetzt und darauf so viel Asphaltstückchen geschichtet, als der vorgeschriebenen Füllhöhe von etwa 5 mm im geschmolzenen Zustande entspricht. Man schmilzt sie darauf vorsichtig mit der Flamme oder in einem Bade von Paraffinöl zusammen. Nach dem Erstarren nimmt man den Kork heraus u. schichtet 5 g Quecksilber auf den Asphalt. Die Röhre wird nun senkrecht in das aus Paraffinöl bestehende Heizbad gesenkt und der Asphalt so durch die unter der Asphaltschicht befindliche Luftschicht vor der Berührung mit dem Paraffinöl geschützt. Die so ermittelten FF. stimmten mit den nach KRÄMER und SARNOW erhaltenen Zahlen überein. (Chem.-Ztg. **30**. 299. 4/4. Webau.) WOY.

Technische Chemie.

R. Kržižan, *Über ein Kesselspeisewasser und dessen Abscheidungsprodukte.* Das untersuchte Kesselspeisewasser enthielt neben reichlichen Mengen Alkalinitraten und Chloriden zwar wenig Kieselsäure, aber ganz erheblich viel Calciumsulfat und Magnesiumcarbonat und erwies sich dadurch für Dampfkesselbetrieb als ungeeignet. Der daraus abgeschiedene äufserst harte Kesselstein bestand hauptsächlich aus Calciumsilikat neben Gips, Calciumcarbonat u. Magnesiahydrat, es war also ein Silikatgestein und infolge seiner Aufschliefsbarkeit durch Salzsäure dem Wollastonit ähnlich. Der gleichzeitig abgeschiedene Schlamm enthielt dagegen äufserst wenig Kieselsäure, bestand jedoch zum allergröfsten Teile aus Anhydrit, welcher u. Mk. als solcher erkannt wurde, und aus Magnesiahydrat in Form von Brucit, $Mg(OH)_2$. Die zur B. unl. Prodd. geeigneten Bestandteile des W. sind also in ganz verschiedener Verteilung in dem Kesselstein und in dem Schlamme wiederzufinden; besonders auffallend ist es, dafs fast die ganze im W. enthaltene Kieselsäure den Hauptbestandteil des Kesselsteins bildet, während der Schlamm fast frei davon ist. (Chem.-Ztg. **30**. 354—56. 18/4. K. K. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel. Deutsche Univ. Prag.) DITTRICH.

Allerton S. Cushman, *Die nützlichen Eigenschaften von Tonen.* Vf. erörtert die Herkunft der Tone und ihre Verarbeitung in historischer Zeit, bespricht die Einfuhr in die Vereinigten Staaten, die verschiedenen Sorten, die Eigenschaften, wie Plastizität, ihre Bindefähigkeit, ihre Fähigkeit zu zerfallen, ihre Schrumpfung an der Luft, ihre Schrumpfung im Feuer und ihre Schmelzbarkeit. In Betracht kommt noch ihre Absorptionsfähigkeit für Farbstoffe und ähnliches (Walkerde). (Chem. News **93**. 160—63. 6/4.) MEUSSER.

Allerton S. Cushman, *Die nützlichen Eigenschaften von Tonerden.* (Vgl. voransteh. Ref.) Zur Herst. feiner Tonwaren ist es notwendig, die Tonerde durch Mahlen, Schlämmen, Reifenlassen für die Verarbeitung vorzubereiten. Der letztere Effekt kann durch Behandlung des Tons mit verschiedenen Stoffen, wie Gallussäure, verd. NH_3, Alaunlsg., Eisenalaunlsg., verd. HCl, verd. KOH-Lauge, hervorgebracht werden, und der Ton erlangt dadurch gröfsere Bindefähigkeit. Wahrscheinlich werden durch diese Stoffe „Zerflockungen" u. Änderungen oder Bildungen von kolloidalen Teilchen hervorgerufen. Vf. zählt dann die Fabrikationen auf, in denen Tone verarbeitet werden, nämlich Geschirre für Hausgebrauch, Verwertung als Baumaterial, im Gesundheitswesen, für Dekorationen, Laboratorien, als feuerfeste Geräte etc.

Vf. bespricht weiter die Unters. von Tonerden und weist auf die möglichen Unterschiede in den Eigenschaften bei gleicher chemischer Zus. hin. Aufserdem gibt er an, welche physikalischen Konstanten zur Beurteilung der Tone zu bestimmen sind, nämlich Wasseraufnahme, Zähigkeit, Schwindung an der Luft, im Feuer, Beginn des Schmelzens, der Verglasung, Farbe. (Chem. News **93**. 167 bis 169. 12/4.) MEUSSER.

P. Guigues, *Zinnober und Berlinerblau.* (Vgl. J. Pharm. Chim. [6] **15**. 18; C. **1902**. I. 363.) Vf. berichtet über 2 weitere Betrügereien in Beirut, welche Zinnober und Berlinerblau betreffen. Der fragliche Zinnober erwies sich als ein Gemisch von nahezu reiner Mennige mit 2% Eosin, das Berlinerblau als ein durch Eisblau verstärktes Ultramarin, welches 5,25% Gips enthielt. Im Anschlufs hieran beklagt sich Vf. darüber, dafs die türkischen Zollbehörden an der Elbe fabrizierte, billige Kognaks der besten Marken passieren lassen. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 375—77. 16/4. Beirut.) DÜSTERBEHN.

J. Kent Smith, *Vanadium als Stahlbildner.* Die Arbeit ist im wesentlichen technischer Natur und behandelt insbesondere die mechanischen Eigenschaften, wie Elastizitätsgrenze, Zugfestigkeit, Torsion, Verlängerung etc., z. T. in Bezug auf die Behandlung durch Glühen und Kühlen. Das wesentlich den Chemiker Angehende sind die Schliffe von verschieden behandelten Stahlen, die ohne eingehende Erläuterungen in 16 Figuren des Originals wiedergegeben sind. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 291—95. 16/4. [14/3.*] Liverpool.) MEUSSER.

Georg Buchner, *Verbesserungen und Neuerungen auf dem Gebiete der Galvanoplastik und Galvanostegie.* Enthält: Vorbehandlung nicht metallischer Gegenstände, wie Holz, Terrakotta, Gips, Glas, Wachs etc. zwecks nachheriger Aufbringung von galvanischen Metallüberzügen, ferner Galvanoplastik auf Glas oder Porzellan. (Elektrochem. Ztschr. **13**. 1—3. April. München.) BLOCH.

Erich Müller und **Paul Bahntje**, *Über die Wirkung organischer Kolloide auf die elektrolytische Kupferabscheidung (Glanzgalvanisation).* Es ist bekannt, dafs gewisse Kolloide, wie z. B. Gelatine, die Ausfällung anderer Kolloide verhindern. Nimmt man nun an, dafs die Metalle bei ihrer kathodischen Abscheidung ebenso wie bei ihrer chemischen Reduktion primär als Kolloide entstehen, so mufs eine Beeinflussung der kathodischen Metallabscheidung durch solche Schutzkolloide möglich sein. Dementsprechende Erfahrungen sind z. B. beim Cu und Pb mehrfach gemacht worden. Die Vff. untersuchen die Erscheinung für Cu näher, indem sie in 5 hintereinander geschalteten Trögen angesäuerte $CuSO_4$-Lsg. in reinem Zustande und bei Ggw. von Gelatine, Eiweifs, Gummilsg. und l. Stärke mit einer Stromdichte von 0,0033 Amp./qcm elektrolysieren. Gelatine und Eiweifs verändern das abgeschiedene Cu sehr stark, indem sie ihm ein prachtvoll glänzendes Aussehen erteilen. Gleichzeitig nimmt das Gewicht der abgeschiedenen Metallmenge zu, weil, wie sich analytisch nachweisen liefs, auch geringe Mengen (etwa 2%) des organischen Kolloids mit ausgeschieden werden. Es wird angenommen, dafs sich in der Lsg. durch die Einw. des Schutzkolloids ein komplexes Kolloid bildet, und dafs dieses durch den Strom elektroendosmotisch an die Kathode geprefst wird. Dafs Eiweifs in saurer Lsg. zur Kathode wandert, ist bekannt; das Gleiche wird für Gelatine nachgewiesen. In stark saurer Lsg. wirken auch Gummi und Stärke in gleicher Weise wie Gelatine und Eiweifs. Ist die Lsg. des organischen Kolloids trübe, so erhält man keinen spiegelnden Überzug. Die Elektrolyse unter Zusatz von Gelatine eröffnet beim Cu die Möglichkeit der direkten Glanzgalvanisation.

(Z. f. Elektroch. **12**. 317—21. 20/4. [26/3.] Braunschweig. Elektrochem. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

O. Mohr, *Chemie der Gärungsgewerbe*. Fortschritte im Jahre 1905. (Z. f. angew. Ch. **19**. 566—69. 30/3. 619—25. 6/4. [21/2.].) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 1a. Nr. 169538 vom 13/12. 1903. [5/4. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 155563 vom 2/12. 1902; vgl. früheres Zus.-Pat. 156450; C. **1904**. II. 1628.)

Guillaume Daniel Delprat, Broken Hill, Neu-Süd-Wales, *Verfahren zur mechanischen Trennung der Schwefelmetalle von der Gangart*. Die durch das Verf. des Hauptpat. erzielten Vorteile — gute Scheidung und geringer Säurebedarf — werden in noch höherem Maſse als mit den im Hauptpatent u. ersten Zusatzpatent 156450 genannten Substanzen mit einer Kochsalzlsg. (gesättigt oder ungesättigt) erreicht, die S., vornehmlich Schwefelsäure (etwa 2 %₀ stark), enthält. Die Fl. kann durch einen Einlaſs am Boden des Gefäſses oder etwas über jenem eingeführt werden, während gepulvertes Erz oben oder nahezu oben mit jedem geeigneten Mittel eingebracht wird. Ein die Sulfide einschlieſsender Schaum steigt an die Oberfläche, von wo er abgezogen, abgeblasen oder sonstwie zum Abflieſsen gebracht wird. Die Rückstände werden am Boden abgezogen.

Kl. 10c. Nr. 169117 vom 31/12. 1902. [2/4. 1906].

Martin Ekenberg, Stockholm, Schweden, *Verfahren und Vorrichtung, nassen Torf in ununterbrochenem Betrieb in erhitzten, mit Vorschubvorrichtungen versehenen Rohren unter Druck so stark zu erhitzen, daſs er leicht entwässert werden kann*. Um das Entwässern des Torfes zu erleichtern, wird er bisher in geschlossenen Behältern unter Druck so hoch erhitzt, daſs die schleimigen, das W. zurückhaltenden Bestandteile des Torfes zerstört werden. Dies ist nicht wirtschaftlich, u. derselbe Zweck wird nun dadurch erreicht, daſs man den Torf in ununterbrochenem Betrieb durch auf beiden Seiten offene, mit Vorschubvorrichtungen versehene, erhitzte Rohre unter Druck hindurchtreibt, was dadurch erzielt wird, daſs der Torf auf seinem Wege durch jedes Rohr in letzteres überall schlieſsenden, abdichtenden Schichten gehalten wird, wobei durch Anwendung langer und enger Rohre ein genügender Widerstand gegen Herausschleudern der Torfmasse durch den im Rohrinneren herrschenden Druck erzielt wird. Hierbei erfolgt die äuſsere Beheizung der Rohre vorteilhaft nur in einem Teil, z. B. der Mitte derselben, u. die Vorwärtsbewegung des Rohtorfs in benachbarten oder ineinander gelegten Rohren oder Trommeln in entgegengesetzten Richtungen, um auf diese Weise den bestmöglichen Wärmeaustausch zwischen der h. Torfmasse und dem eintretenden k. Rohtorf zu erzielen. Die Enden der Rohre oder Trommeln werden dicht aneinander oder ineinander gelegt, u. der Raum zwischen ihnen wird mit einem Wärme leitenden Mittel, z. B. W., ausgefüllt; auch erstrecken sich vorteilhaft die Rohre auſserhalb der Erhitzungsstelle so weit, daſs ein genügender Wärmeaustausch zwischen den eintretenden und den austretenden MM. stattfindet; auch können die Erhitzungsstellen der Rohre erweitert sein, damit der Torf hier langsamer vorwärts bewegt und infolgedessen stärker erhitzt wird.

Kl. 12e. Nr. 169514 vom 26/4. 1905. [9/4. 1906].
(Der diesem Patent zu Grunde liegenden Anm. ist die Priorität der engl. Anm. vom 16/6. 1904 zuerkannt.)

Sir James Dewar, Cambridge, Engl., *Verfahren zum Absorbieren von Gasen und Dämpfen mittels Holzkohle.* Die bekannte Absorptionskraft der Holzkohle wird durch das neue Verf. dadurch wesentlich gesteigert, daſs die in Berührung mit dem zu absorbierenden Gase zu bringende Holzkohle ungefähr auf den Kp. der zu absorbierenden Gase abgekühlt wird; so absorbiert z. B. eine aus Kokosnuſsschalen hergestellte Kohle bei 0° und 760 mm Druck 4 ccm Wasserstoff oder 18 ccm Sauerstoff, während sie auf —180° abgekühlt 135 ccm Wasserstoff oder 230 ccm Sauerstoff verschluckt. Auf diese Weise kann man in einfacher Weise hohe Vakua erzeugen, indem die mit dem ausgepumpten Gefäſs in Berührung gebrachte Holzkohle noch die restierenden Gasmengen absorbiert. Dies kann z. B. bei der Evakuierung von elektrischen Glühlampen, des Innenraumes von Dewarschen Gefäſsen zur Aufbewahrung fl. Luft geschehen. Dabei besitzt die Holzkohle auswählende Kraft, welche zur Trennung von Gasgemischen benutzt werden kann. So entsteht beispielsweise, wenn von trockener Luft ein Überschuſs über die Menge vorhanden ist, die zur Absättigung der Holzkohle genügt, u. wenn diese Luft über die Holzkohle bei —180° geleitet wird, eine mittlere Zus. der absorbierten Gase von 56% Sauerstoff u. 44% Stickstoff; eine weitere Fraktionierung des so absorbierten Gases kann dadurch erhalten werden, daſs die Temperatur der Holzkohle langsam gesteigert wird, wobei die von der Holzkohle absorbierte *Luft* langsam ausgetrieben und in getrennten Fraktionen aufgefangen wird, deren jede reicher an Sauerstoff als die vorhergehende ist. Auf diese Weise können *Sauerstoff* oder *Stickstoff* erhalten werden. Auch kann z. B. *Kohlengas* auf diese Weise entmischt werden, indem man dasselbe in abgekühltem Zustande über auf —80° abgekühlte Holzkohle leitet, welche dann nur die KW-stoffe absorbiert, während sie *Wasserstoff* und *Kohlenoxyd* entweichen läſst. Auch kann eine Trennung von Gasen, die in ihrem Kp. sehr verschieden sind, auf diese Weise bewirkt werden.

Es werden z. B. die höchst flüchtigen Bestandteile der Luft, *Wasserstoff*, *Neon* und *Helium*, sehr unvollkommen von der Holzkohle absorbiert, wenn sie auf —180° abgekühlt wird, so daſs diese Gase in dem Teil der Luft, welcher nicht durch die Kohle kondensiert worden ist, stark konzentriert werden. Wenn dieses nicht kondensierte Gas aus dem Gefäſs, das die abgekühlte Holzkohle enthält, ausgepumpt wird, kann man dadurch Wasserstoff, Helium und Neon von der Hauptmasse der anderen Bestandteile der Luft trennen. Wenn es beabsichtigt wird, die weniger flüchtigen Gase der Luft, die als *Krypton* und *Xenon* bekannt sind, abzuscheiden, so wird die auf die Temperatur von fl. Luft abgekühlte Holzkohle für längere Zeit einem Luftstrom ausgesetzt. Wenn man dann die Temperatur, wie vorher auseinandergesetzt, langsam steigen läſst, gibt die Holzkohle ein Gas ab, das reicher an *Sauerstoff* als an *Stickstoff* ist. Das in der Holzkohle bei gewöhnlicher Temperatur zurückbleibende Gas kann durch Erhitzen der Kohle und Auspumpen gewonnen werden, und dieses Gas enthält nach dem Abscheiden von Kohlensäure und flüchtigen organischen Stoffen das Krypton und Xenon zusammen mit Stickstoff und Sauerstoff, aus welcher Mischung die beiden erstgenannten Gase durch Verflüssigung und Fraktionierung in der gewöhnlichen Weise abgeschieden werden können. Anstatt daſs den durch die abgekühlte Holzkohle absorbierten Gasen oder Dämpfen gestattet wird, sich bei gewöhnlichem Atmosphärendruck auszudehnen, kann das Anwärmen der Holzkohle in geschlossenen Gefäſsen vorgenommen werden, wobei dann die erhaltenen Gase unter Druck bleiben, die in diesem Zustand zwecks späteren Verbrauches aufbewahrt werden können.

Kl. 12i. Nr. 169564 vom 6/2. 1900. [2/4. 1906].

R. P. Pictet, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Trennung der Bestandteile von flüssiger Luft.* Verss. haben gezeigt, dafs die fl., *Stickstoff* und *Sauerstoff* im gewöhnlichen Verhältnis enthaltende *Luft*, der reine fl. Stickstoff und der reine fl. Sauerstoff verschiedene Kpp. haben. Die Verflüchtigungspunkte des reinen fl. Stickstoffs und der fl. atmosphärischen Luft liegen sehr nahe beisammen. Der fl. Sauerstoff sd. bei einer Temperatur, die ungefähr 13° höher liegt als die Siedetemperatur der atmosphärischen Luft. Diese Verschiedenheit in den Verflüchtigungseigenschaften der in Frage stehenden Fll. erklären es, dafs, wenn man die fl. Luft verdampfen läfst, die sich entwickelnden Gase in Bezug auf ihre Zus. einer fortwährenden Veränderung unterworfen sind. Bei Beginn der Dest. der fl. atmosphärischen Luft entwickeln sich zunächst sehr stickstoffreiche und sauerstoffarme Gase. Wenn die Dest. einige Zeit gedauert hat, und die Fl. etwa zur Hälfte verdampft ist, so sind die entweichenden Gase schon sauerstoffreicher, und die Fl. sd. bei einer um 3—4° höheren Temperatur, als bei Beginn der Dest. Ist endlich die Fl. bis etwa auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens verdampft, so sind die aus der übrigbleibenden Fl. sich entwickelnden Gase sehr sauerstoffreich und stickstoffarm geworden. Die Siedetemperatur ist von Beginn bis zum Ende des Vorganges allmählich um etwa 13° gestiegen.

Auf diesen physikalischen Tatsachen beruht das vorliegende Verf. zur Trennung der Bestandteile der atmosphärischen Luft in einem wirtschaftlich rationellen und kontinuierlichen Gange; dasselbe besteht darin, dafs man die fl. Luft durch Beheizung mit atmosphärischer Luft, die ihrer Verflüssigung nahe ist, zur fraktionierten Vergasung bringt, indem man einen Strom fl. Luft neben der unter weniger als 20 Atmosphären Druck stehenden, als Heizmittel benutzten, zu verflüssigenden Luft hinfliefsen läfst. Dabei kann man aus den einzelnen Teilen des App. die dem obigen gemäfs verschieden zusammengesetzten Vergasungsprodd. getrennt abziehen. Die als Heizmittel verwendet gewesene, schliefslich verflüssigte Luft wird dann wieder einem Strom ihrer Verflüssigung nahen Luft entgegen geführt, wobei sie selbst wieder fraktioniert vergast unter B. einer neuen Menge fl. Luft etc.

Kl. 17g. Nr. 169359 vom 13/12. 1902. [28/3. 1906].

Raoul Pierre Pictet, Wilmersdorf, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung flüssiger Luft.* Das neue *Luftverflüssigungsverfahren* besteht im wesentlichen darin, dafs man eine im Kreislauf arbeitende Kompressionskälteanlage mit fl., kohlensäurefreier Luft als Kälteträger arbeiten läfst, wobei eine von dieser fl. Luft ständig umgebene Rohrschlange derart abgekühlt wird, dafs andere frische, unter Druck zugeführte Luft in dieser Schlange verflüssigt und als solche aus derselben abgeführt wird. Da hier ein von Kohlensäure freier, fl. Luftstrom ständig kreist, so werden Verstopfungen durch ausgeschiedene feste Kohlensäure in den Maschinen etc. vermieden. Dabei kann bei der Kälteanlage die diabatische Entspannung irgendeines Motors benutzt werden. Die zur Ausführung dieses Verf. benutzte Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dafs ein die fl. Luft u. die Rohrschlange enthaltender Behälter zugleich Cylinder und Kolben eines Motors in sich aufnimmt, in welchem die beim Abkühlen der Schlange verdampfte, darauf wieder komprimierte und abgekühlte Luft durch gesteuerte Ventile eingelassen u. einer starken Expansion ausgesetzt wird, infolge deren ein Teil der Luft sich fl. niederschlägt und in den Behälter abfliefst, während die nicht niedergeschlagene Luft von neuem den Weg zum Kompressor und Kühler macht.

Kl. 12i. Nr. 169729 vom 7/5. 1902. [11/4. 1906].

M. Neumann, Haren, Belgien, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure*

in mehreren hintereinander geschalteten, nach Art der Glovertürme mit nitroser Schwefelsäure berieselten turmartigen Apparaten. Die Verwendung mehrerer hintereinander geschalteter, nach der Art der Glover mit nitroser Schwefelsäure berieselter Türme zur Erzeugung von Schwefelsäure ist an sich bereits bekannt. Eine solche Apparatur bezweckt jedoch lediglich einen einfachen Ersatz der Bleikammern durch mit Verteilungskörpern teilweise ausgesetzte Türme, wodurch infolge der stärkeren Durchmischung der Gase und erhöhter Reibung der Moleküle gegeneinander eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit des Gasgemisches statt hat. Im übrigen werden bei Anwendung derartiger Apparaturen nach den für den Kammerprozefs geltenden u. durch die Praxis bestätigten Reaktionsgleichungen mittels 1 Mol. N_2O_3 (= $2\,NO + O$) auch nur 2 Mol. H_2SO_4 gebildet, wogegen im Gloverprozefs durch dieselben beiden Moleküle NO, die hier als solche in Reaktion treten, während sie im Kammerraum als N_2O_3 wirksam sind, 3 Mol. H_2SO_4 gebildet werden. Die gleiche Menge NO hat demnach im Glover in demselben Raume eine um 50% gröfsere Wirksamkeit. Während im Kammerprozefs nur für Entfernung der überschüssigen Reaktionswärme bei inniger Gasmischung Sorge zu tragen ist, mufs im Gloverprozefs zur Zers. der Nitrosylschwefelsäure mittels SO_2 u. H_2O (also zur Denitrierung) eine gewisse hohe Temperatur angewendet werden, wie sie ja auch unten im Glover vorhanden ist. Dieser Vorgang schliefst wegen der Reduktion des N_2O_3 zu NO eine endothermische Reaktion in sich, verläuft also unter Absorbierung eines Teils der Schwefelsäurebildungswärme, der in dem darauffolgenden Prozefs (dem Nitrosylbildungsprozefs) neben dessen Reaktionswärme wieder abgegeben wird (weil Oxydation des NO zu N_2O_3 erfolgt), so dafs in dieser Phase eine viel energischere Kühlung erforderlich wird als beim Arbeiten mit dem Kammerprozefs. Da somit abwechselnd Wärme u. Kälte einwirken müssen, so kann der Prozefs nur in scharf begrenzten, aufeinander folgenden Phasen erfolgen, bezw. nur dann, wenn heifse und kalte Zonen abwechseln. Obwohl die gleiche Menge NO nach der Glovergleichung allein schon in demselben Raume eine um 50% gröfsere Wirksamkeit entfaltet als nach der Kammergleichung, so wird diese Wirkung im Glover selber noch ganz bedeutend dadurch gesteigert, dafs aus bekannten Gründen der Gloverprozefs sehr viel schneller verläuft als der relativ träg arbeitende Kammerprozefs. Das neue Verf. verwertet nun diese Tatsachen, um durch Schaffung von aufeinanderfolgenden, räumlich und zeitlich getrennten h. und k. Zonen in mehreren hintereinander geschalteten Glovern den so überaus fruchtbaren Gloverprozefs für den weiteren Verlauf der Schwefelsäurefabrikation nutzbar zu machen, u. zwar dadurch, dafs im oberen Teil der Glover Kühlzonen und im unteren Teil Heizzonen durch Anbringung entsprechender Kühl-, bezw. Heizvorrichtungen, welche kühlend, bezw. erwärmend auf die Gase, bezw. die nitrose Schwefelsäure einwirken, geschaffen werden, und zwar derart, dafs die Temperatur der aufeinanderfolgenden Heizzonen in dem Mafse steigt, wie der Gehalt der Gase an schwefliger S. abnimmt. Technisch vorteilhaft ist der Prozefs so lange, als der Überschufs von SO_2 über den Sauerstoff grofs ist, so dafs die zur Zers. der Nitrosylschwefelsäure nötigen Temperaturen, die, wie schon gesagt, um so höher sein müssen, je ärmer die Gase an SO_2 werden, mit den im Betriebe zu Gebote stehenden billigen Mitteln erreicht werden können. Die Apparatur kann an sich mannigfaltig sein und u. a. aus zwischen Glover und Bleikammer eingeschalteten oder sich an den Glover allein anschliefsenden Kanälen, Türmen etc. bestehen, in denen für Schaffung von aufeinanderfolgenden h. und k. Zonen durch Einführung von Wärme u. durch Kühlung Sorge getragen ist.

Kl. 12k. Nr. 169444 vom 4/6. 1904. [2/4. 1906].

Carl Francke, Bremen, *Kolonnendestillationsapparat für Ammoniakwasser.* In

den Destillationsapparaten für Ammoniakwasser erfolgt die Einw. von Dampf, bezw. Kalk auf das Gaswasser in einzelnen Kammern einer Kolonne, die derart eingerichtet ist, daſs das Gaswasser zwangläufig um Glocken flieſst, die in das W. eintauchen, und unter denen der Dampf hervortritt. Da der zum Austreiben der fixen Ammoniakbestandteile dem Gaswasser zugesetzte Kalk stets im Überschuſs eingebracht wird, so setzt sich in den Kammern der Kolonne sehr leicht ein Schlamm ab, der dann zu Verstopfungen Anlaſs gibt und ein Reinigen des App. notwendig macht. Dieser Übelstand soll nun dadurch vermieden werden, daſs das Eintauchen der Glocken der Kolonne in die Fl. von auſsen geregelt werden kann, um dadurch einmal die Einw. zwischen Dampf und Wasser durch mehr oder weniger starkes Durchschlagen des Dampfes zu regeln und andererseits ein bequemeres Reinigen des App. zu ermöglichen. Um den App. während des Betriebes zu reinigen, werden die Glocken vollständig gesenkt, und der Dampf wird dann stärker durch den App. gelassen, wodurch der abgesetzte Schlamm aufgewühlt u. mit dem W. weggeführt wird. Soll ein Reinigen der Kolonne durch die seitlich an jeder Kammer derselben angebrachten Reinigungsöffnungen erfolgen, so werden die Glocken vollständig gehoben, so daſs man bequem unter sie gelangen kann.

Kl. 12i. Nr. 169293 vom 10/11. 1903. [2/4. 1906].

Edgar Arthur Ashcroft, Weston (Cheshire, Engl.), *Vorrichtung zur Elektrolyse von Salzen unter Verwendung einer flüssigen Metallkathode.* Man hat bereits bei elektrolytischen App., bei denen das als Kathode dienende fl. Metall, z. B. geschmolzenes Blei, bei der Darst. von Ätznatron aus geschmolzenem Kochsalz beständig zwischen Bildungs- und Zersetzungszelle des Natriumamalgams in Umlauf gehalten wird, zur Bewegung der fl. Kathode magnetische Kraftlinien benutzt, diese aber nur in unvollkommener Weise ausgenutzt. Dies geschieht nun in hohem Maſse, indem man unter der einen zur Abscheidung des Metalls des Elektrolytsalzes dienenden Zelle den einen Magnetpol und unter der anderen Zelle, in welcher das aufgenommene Metall wieder abgegeben wird, den Gegenpol stellt, so daſs die Kraftlinien im wesentlichen von einem Elektrodenraum zum anderen durch die Schicht des fl. Elektrodenmetalls verlaufen müssen. Man kann auch nur eine in zwei Abteilungen geteilte Zelle anwenden und dann unter jede Abteilung einen Pol stellen.

Kl. 21f. Nr. 169547 vom 12/10. 1905. [10/4. 1906].

Gebrüder Siemens & Co., Charlottenburg, *Metallladerkohle.* Diese für Bogenlampenbeleuchtung zu verwendende Metallladerkohle ist dadurch gekennzeichnet, daſs der Dochtkanal u. der Kanal für die Metallader miteinander in Verb. stehen, so daſs Dochtmasse bei ihrem Einpressen vom Dochtkanal aus in den Kanal für die Metallader eintreten kann, infolgedessen die leitende Dochtmasse die Metallader umschlieſst und nach ihrem Erstarren eine sehr gut leitende Verb. zwischen der Metallader und dem Kohlenmantel herbeiführt.

Bibliographie.

Abbe, E., Gesammelte Abhandlungen. (3—4 Bände.) Band II: Wissenschaftliche Abhandlungen aus verschiedenen Gebieten; Patentschriften; Gedächnisreden. Jena 1906. gr. 8. IV und 346 SS. mit 7 Tafeln u. 16 Figuren. Mark 7,50.
Band I. 1904. 494 SS. mit 1 Bildnis, 2 Tafeln und 29 Fig. Mark 9.

Aschan, O., Chemie der alicyklischen Verbindungen. Braunschweig 1905. gr. 8. XLV und 1163 SS. mit 4 Figuren. Mark 40.

Cheever, B. W., Select Methods in Inorganic Quantitative Analysis. 4. edition, revised and enlarged by **F. C. Smith.** Ann Arbor, Mich. 1905. 8. cloth. Mark 10.

Cohn, P., Die chemische Industrie auf der Weltausstellung zu St. Louis, 1904 (unter Rücksichtnahme auf das Unterrichtswesen). Bericht erstattet auf Einladung des k. k. Handelsministeriums. Wien 1905. gr. 4. 111 SS. Mark 4,20.

Edmunds, C. W., and **Cushney, A. C.**, Laboratory Manual in Experimental Pharmacology. Ann Arbor, Mich. 1905. 8. 240 pg. cloth. Mark 7,50.

Gregory, J. C., Short Introduction to the Theory of Electrolytic Dissociation. New-York 1905. 8. 76 pg. cloth. Mark 2,50.

Gutbier, A., und **Birkenbach, L.**, Praktische Anleitung zur Maſsanalyse. Erlangen 1905. 8. IV u. 87 SS. mit Schreibpapier durchschossen. Leinenband. Mark 2.

Henri, V., Cours de Chimie physique, avec application à la Chimie et à la Biologie. Fascicule 1. Paris 1905. gr. in-8.
Prix de souscription pour l'ouvrage complet (2 fascic.) Mark 12.

Hinds, J. I. D., Chemistry by Observation, Experiment and Induction. Laboratory manual for Students. 2. edition, revised and enlarged. New-York 1905. 8. 349 pg. with 57 figures. cloth. Mark 5.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **G. Bodländer** und **W. Kerp.** Für 1904. Heft 2. Braunschweig 1904. gr. 8. SS. 241—480. Mark 10.

Low, A. H., Technical Methods of Ore Analysis. New-York 1905. 8. X and 273 pg. with 14 figures. cloth. Mark 15.

Morgan, J. L. R., Elements of Physical Chemistry. 2. edition, revised and enlarged. New-York 1903. 8. X and 372 pg. with figures. cloth. Mark 8,50.

Ramsay, W., Moderne Chemie. Übersetzt von **M. Huth.** Teil II: Systematische Chemie. Halle 1906. 8. V und 395 SS. Mark 3.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 156 und 400 SS. mit Fig. Mark 5.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. Band X. Heft 10: **Meyer, J.**, Die Phasentheorie u. ihre Anwendung. Stuttgart 1905. gr. 8. 50 SS. mit 23 Figuren. Mark 1,20.

Snyder, H., Soils and Fertilizers. New edition, entirely rewritten. Easton, Pa., 1905. 8. cloth. Marck 7,50.

Städeler-Kolbe, Leitfaden für die qualitative chemische Analyse. 13., umgearbeitete u. vermehrte Auflage von **H. Abeljanz.** Zürich 1905. 8. XIII u. 128 SS. Leinenband. Mark 3.

Stillman, T. B., Engineering Chemistry. New edition, entirely rewritten. Easton, Pa., 1905. 8. with 139 illustrations. cloth. Mark 22,50.

Theunis, A., Chimie analytique. 2 parties. Louvain 1905. 8. VII et 128 pg. av. 6 tableau et 1 planche coloriée. Mark 4.

Wieler, A., Untersuchungen über die Einwirkung schwefliger Säure auf die Pflanzen. Mit Anhang: Oster, Exkursion in den Stadtwald von Eschweiler zur Besichtigung der Hüttenrauchbeschädigungen am 5. September 1887. Berlin 1905. gr. 8. VII und 427 SS mit 1 Tafel und 19 Abbildungen. Mark 12.

Schluſs der Redaktion: den 30. April 1906.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum ermässigten Preise von 9 Mark (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) **ist von uns zu beziehen:**

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gr.-8 von 678 S. mit 85 Abbild. im Text u. 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_pH_qO_r$

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl $p+q+r$.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Des Combinaisons Chimiques $C_pH_qO_r$

et des Nombres de Densité des Eléments.

1888. 83 pag. in-8. Preis ℳ 2.—.

Des Dissolutions aqueuses par rapport aux Nombres de Densité des Eléments.

1888. 103 pag. in-8. Preis ℳ 2.40.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Die Bearbeitung des Glases
auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studirende,

welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen

von

D. Djakonow und **W. Lermantoff.**

1895. XIII und 154 Seiten. Oktav, mit 80 Abbildungen.

Preis 4 Mark.

Diese gründliche Anleitung zum Glasblasen, deren Vorzug darin besteht, dass die gediegenste akademische Bildung mit langjähriger Übung und reicher Erfahrung zusammentrifft, ist allen Laboratorien zur Anschaffung bestens zu empfehlen.



Nürnberg 1906

Bayerische Jubiläums- [78]

Mai- **Ausstellung** Okt.

Carl Postranecky, Dresden-Löbtau.

Apparate- und Maschinenbauanstalt, Kupferschmiede – Kesselschmiede.

Apparate [105]

für die chemische Gross- und Klein-Industrie.



Extraktions-Apparate für Laugen,
fast ohne Lösungsmittelverlust arbeitend,
D. R.-Pat. a.

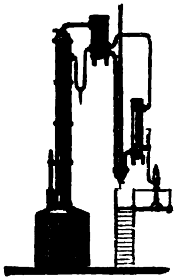
Vakuum-Apparate

Verdampf-Apparate

Extrakteure für alle Zwecke

Rektifizier-Apparate

Dampf-Kochkessel aller Art etc. etc.



Labor.-Einrichtung

inkl. analyt. Waage

gebraucht, aber gut erhalten, zu **kaufen gesucht.** Offerten m. Preis unter **F. K. 4301** an Rudolf Mosse, Karlsruhe i. B.

Wer liefert

Superphosphat

auf Jahresabschluß und zu welchem Preis? Gefäll. Angebote unter **K. M.** befördern **Poszonyi & Berger, Berlin,** Kochstr. 3.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer Eigenschaften und ihrer Bedeutung.

77 Seiten. gr. 8. 1896.

Preis 2 Mark



[49]

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem Lab

Nr. 21. 1906. Bd. 1.

S. 1641—1684. 23. Mai.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 21. 23. Mai.

Apparate.

Vl. Staněk, *Vorteilhafte Zurichtung der Korkstopfen für Extrakteure.* Den Nachteil, dafs beim Extrahieren mit A. oder Ä. Dämpfe durch die Poren des Korkes gehen, die manche im Kork enthaltenen Stoffe herauslösen, wodurch einerseits der Kork schrumpft und zerbröckelt (besonders „Suberit"), andererseits die Lsg. mit fremden Stoffen verunreinigt wird, diese Nachteile werden beseitigt, wenn man den dicht schliefsenden Kork mit dünnem Stanniol oder Bleifolie überzieht. Als Klebemittel können Gummi arabicum, Gelatine, Wasserglas oder sonstige Stoffe verwendet werden, auf die das Lösungsmittel nicht einwirkt. Die gekrümmten Flächen beklebt man mit einer 4—5-fachen Lage von Stanniol, die untere Fläche mit einer 2-fachen, läfst trocknen und schneidet die Bohrung mit einem scharfen Bohrer so, dafs die Wand möglichst glatt ist. (Chem.-Ztg. **30**. 347. 14/4.) BLOCH.

Ganzhorn und **Kling**, *Neue Apparate und Maschinen zum Abfüllen flüssiger und halbflüssiger Substanzen.* Es werden *Fülltrichter*, *Füllaparate*, Abfüllapparate und Abfüllmaschinen beschrieben, welche gröfstenteils nach entsprechender Einstellung den Zuflufs der abzufüllenden Fl. selbsttätig regeln. — Interessenten seien auf das Original verwiesen. Zu beziehen von GANZHORN & KLING, Schwäbisch-Hall. (Pharm. Post **39**. 231—33. 15/4.) BLOCH.

Fr. Köhler, *Neuer Elektrodenhalter.* Es wird ein Halter beschrieben und in Zeichnungen vorgeführt, der es ermöglicht, die vom Elektrolyten umspülten Elektroden, ohne die Arbeit u. das Durchfliefsen des elektrischen Stromes unterbrechen zu müssen, parallel zueinander um annähernd mefsbare Gröfsen zu verschieben u. damit ihre Entfernung zu vergröfsern oder zu verringern. — Zu beziehen von FR. KÖHLER, Leipzig. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 326—27. 15/3.) BLOCH.

H. Kuzel, *Eine neue Metallfadenglühlampe.* Diese Lampe, welche in der Fabrik von JOH. KREMENEZKY in Wien fabriziert wird, enthält Metallglühfäden, die aus den *Kolloiden von Metallen oder Metalloiden* von hoher Schmelztemperatur hergestellt werden, indem die beim Koagulieren der kolloidalen Lsgg. entstehende plastische und wie Ton formbare M. durch Hindurchpressen durch Edelsteindüsen zu Fäden geformt wird. Diese sind nach dem Trocknen sehr fest und verhalten sich, wahrscheinlich infolge Oxydation der feinen Teilchen, wie Leiter zweiter Klasse, nehmen aber beim Erhitzen auf Weifsglut metallische Eigenschaften an. Da sie keine organische Substanz, sondern nur W. als Bindemittel enthalten, sind sie ganz homogen u. frei von zahlreichen Übelständen. Einige Tabellen u. Kurven im Original illustrieren Effektverbrauch, Brenndauer etc. der Lampe. (J. f. Gasbel. **49**. 336—37. 14/4.) HAHN.

Grösche, *Patenthülse für Maximalthermometer.* Es wird eine *Hülse* beschrieben,

die an die Kopfschraube des *Thermometers* fest angeschraubt wird. Erfaßt man die Hülse am Ende und führt damit ruckweise einige Schläge aus, so werden durch die elastische Feder der Hülse die Schläge in Vibrationen umgesetzt, und der Hg-Faden wird dadurch zurückgetrieben. — Zu beziehen von GRÖSCHE & KOCH, Ilmenau. (Pharm. Centr.-H. **47**. 264. 29/3.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Stark, *Über den Zusammenhang zwischen Translation und Strahlungsintensität positiver Atomionen.* Die Einatomigkeit des Hg-Dampfes und der Linienreichtum seines Spektrums stehen in keinem Widerspruch zu einander, da neben den neutralen Molekülen noch positive Atomionen vorhanden sind, die das Linienspektrum aussenden (vgl. S. 891). — Der Strahlungsdruck bewirkt einen Ausgleich zwischen der strahlenden und der kinetischen Energie der Gasmoleküle. Die Quelle der Lichtemission der Kanalstrahlen ist ihre kinetische Energie. Im Fall des Gleichgewichts zwischen strahlender u. kinetischer Energie ist die Strahlungsintensität proportional dem Quadrat der Translationsgeschwindigkeit; sie wächst rasch mit dem Quadrat der Translationsgeschwindigkeit. Aus der Änderung der Farbe des Kanalstrahlenbündels mit der Geschwindigkeit folgt, daſs mit wachsender Translationsgeschwindigkeit der positiven H-Ionen die Strahlungsintensität der kurzen Wellen rascher wächst, als die der langen. Um für verschiedene Wellenlängen die gleiche Strahlungsintensität zu erzielen, muſs die Translationsgeschwindigkeit um so mehr erhöht werden, je kleiner die Wellenlänge ist. Man kann die chemischen Elemente zur Emission ihrer Linienspektren veranlassen, so bald man mit Hilfe eines Ionisators (Flamme oder Stoſs der Kathodenstrahlen etc.) positive Atomionen schafft und denen eine hohe Translationsgeschwindigkeit gibt (durch Erhöhung der Temperatur, durch groſse Stromstärke oder Verbrennung). Das bei niedriger mittlerer Temperatur wahrnehmbare Linienspektrum (in der positiven Lichtsäule oder im negativen Glimmlicht) entspricht keinem Gleichgewicht zwischen Emission und Translation.

Vf. betrachtet die Emission kosmischer Körper in ihrer Abhängigkeit von der Translationsgeschwindigkeit. Auf sehr stark bewegte Himmelskörper, wie Kometen, können die geäuſserten Anschauungen vielleicht Anwendung finden.

Das Spektrum des Hg wird unter die verschiedenen Emissionsträger verteilt: ein-, zwei- und mehrwertige Atomionen. Die von einwertigen Atomionen herrührenden Linien (z. B. 2537) besitzen schon bei relativ kleinen Translationsgeschwindigkeiten (Temperatur der Bunsenflamme) eine merkliche Intensität. Die von mehrwertigen Atomionen emittierten Strahlen brauchen höhere Translationsgeschwindigkeiten (Temperaturen). Bei Erhöhung des Druckes, also der mittleren Temperatur im Hg-Lichtbogen, nimmt die Intensität der vom Vf. höherwertigen Atomionen zugeschriebenen Linie 4078 weit rascher zu, als die Intensität der benachbarten Linie 4047, die von zweiwertigen Atomionen emitttiert wird. Beim Stickstoff ist eine gröſsere translatorische Energie zur merklichen Emission des Linienspektrums notwendig, als beim Wasserstoff. (Physikalische Ztschr. **7**. 251—56. 15/1. [10/3.] Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Nasini und **M. G. Levi**, *Über die Radioaktivität der Quelle von Fuggi bei Anticoli.* Das Gas der Quelle ist etwa halb so radioaktiv, wie das der Gasteiner Grabenbäckerquelle, der stärksten bekannten. Die Quelle scheint die radioaktivste in Italien zu sein. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 307—8. [8/3.] Padua. Inst. f. allg. Chemie. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Chr. Winther, *Zur Theorie der optischen Drehung.* PATTERSON (J. Chem. Soc. London 87. 33; C. **1905**. I. 1084. 1312) hat versucht, das Molekularvolumen in einfachen Zusammenhang mit der Drehung zu bringen. Seine Formel trifft nur für bestimmte Fälle zu, gilt aber nicht allgemein. Man mufs unterscheiden: I. Fälle, wo das Mol.-Gew. keine Bedeutung hat. Dann ist die Drehungsänderung $\triangle [\alpha]$ proportional der Änderung des spezifischen Volumens $\triangle v \cdot (\triangle [\alpha] = k \triangle v)$, k für einen Stoff in reinem oder gelöstem Zustande denselben Wert haben mufs, wofern er keine Verb. mit dem Lösungsmittel eingeht. Für reines *Nikotin* berechnet sich aus älteren Bestst. k zu 70, für dessen Lsg. in Aceton im Mittel zu 76. Hingegen ist für die Lsg. in W. $k = 1536$, in A. 629, in Propylalkohol 634. Da die k-Werte in jedem dieser 3 Lösungsmittel untereinander gut stimmen, dürften in diesen Fällen Verbb. mit dem Lösungsmittel vorliegen. Für die Lsgg. in Anilin und Toluidin bleibt k gar nicht konstant, was vielleicht auf die successive B. von Verbb. des Nikotins zurückzuführen ist.

II. Das Mol.-Gew. wirkt drehungsbestimmend. Indem die Drehung der Einzel- und der Doppelmoleküle in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration berücksichtigt wird, wird $\triangle [\alpha] = \triangle m_1 K + \triangle v K_1$, worin m_1 die Anzahl der Einzelmoleküle, K und K_1 empirisch berechenbare Konstanten bedeuten. Für die reinen Stoffe läfst sich danach, indem eine empirische Formel für die Abhängigkeit des Mol.-Gew. (also von m_1) von der Temperatur angenommen wird, $[\alpha]$ berechnen. Für *Diäthyltartrat* ($K_1 = 87$ gesetzt) u. einige andere Verbb. stimmen die so berechneten Werte von $[\alpha]$ mit den beobachteten gut überein. — Für Lsgg. liegen nur von *Diäthyltartrat* genügende Daten vor. Unter der Annahme, dafs zwischen Ester und Lösungsmittel keine Verbb. gebildet werden (dafs also der Wert K_1 für die reine Verb. auch in der Lsg. gilt), lassen sich nach der Beziehung zwischen $[\alpha]$ und m_1 aus den beobachteten Drehungen die Mol.-Geww. des reinen u. des gel. Stoffes bei verschiedenen Konzentrationen u. bei verschiedenen Temperaturen berechnen. So ist Diäthyltartrat unterhalb 180° schwach associiert, während es von LE BEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 118. 917) nach RAMSAYS Methode normal gefunden wurde. In wss. Lsgg. ist das Molekulargewicht normal, hier mufs der Einflufs desselben fortfallen; tatsächlich folgt diese Lsg. der ersten, einfacheren Formel, und k ist in genügender Übereinstimmung mit K_1 der reinen Verb. gleich 72. Für die Lsgg. in Bzl. und Chlf. versagt die obige Formel, offenbar weil hier Verbb. des Esters mit dem Lösungsmittel bestehen.

Nach seiner Theorie gibt Vf. schliefslich folgende Einteilung der optisch-aktiven Stoffe. Die erste Gruppe bilden anomal dispergierende Stoffe, das sind solche, deren Einzel- u. Doppelmolekel entgegengesetzte Drehungsrichtungen u. verschiedene Dispersion besitzen. Die 2. Gruppe: Stoffe, deren Einzel- u. Doppelmoleküle dieselben Drehungsrichtungen, aber verschiedene Dispersion besitzen. Die 3. Gruppe: Stoffe, deren verschiedene Molekelarten dieselbe spezifische Drehung besitzen, wo also die Variation der Drehung nur von derjenigen des spezifischen Volumens abhängt. — Ferner kann man die Stoffe in solche einteilen, wo eine Vergröfserung der spezifischen Drehung mit einer Vergröfserung des spezifischen Volumens (*rotodilatierend* r. d.) oder mit einer Verkleinerung desselben (*rotokontrahierend* r. c.) verknüpft ist. Danach ist Nikotin r. d., Diäthyltartrat r. c. (Z. f. physik. Ch. 55. 257—80. 18/4. [Januar.] Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab.)

W. A. ROTH-Greifswald.

M. A. Rosanoff, *Über die Grundlage der optischen Übereinanderlagerung.* (*Vorläufige Mitteilung.*) GUYE und GAUTIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 9. 403 und spätere Arbeiten) und unabhängig von ihnen WALDEN (Z. f. physik. Ch. 15. 638; 17. 720; C. 95. I. 315) haben die Richtigkeit der Annahme VAN'T HOFFS („Die Lagerung der Atome im Raume", 2. Auflage, 1894, Seite 120) bestätigt, wonach

in Molekülen mit zwei oder mehr asymmetrischen C-Atomen die Rotation, die von einem der unsymmetrischen C herrührt, unabhängig ist von der Stellung der Gruppen um die anderen unsymmetrischen C-Atome. Vf. hat nun in der experimentellen Arbeit von GUYE und GAUTIER sowohl als auch von WALDEN Irrtümer gefunden und ist andererseits zu der Überzeugung gekommen, daſs die wenigen bekannten Tatsachen, die mit der Grundlage der optischen Übereinanderlagerung in Zusammenhang stehen, dieser mehr widersprechen als sie stützen.

GUYE und GAUTIER haben z. B. den Di-l-amyläther, $(CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)(CH_3)$, untersucht und fanden für ihn ein bestimmtes optisches Drehungsvermögen. Dann lieſsen sie l-Amylbromid auf racemisches Na-Amylat wirken u. erhielten ein Gemisch, dessen Drehungsvermögen halb so groſs war als das des Äthers mit den zwei aktiven Gruppen. Ohne dies Ergebnis als Beweis für die Annahme VAN'T HOFFs ansehen zu können, ist Vf. überzeugt, daſs im einen Fall reiner aktiver Amyläther die Drehung verursacht hat, während im anderen Fall dieser aktive Äther zur Hälfte mit inaktivem Mesoäther gemischt war, also auch nur die halbe Drehung äuſsern konnte.

Ein ähnlich einfache Deutung lassen die übrigen Beobachtungen GUYE und GAUTIERs u. auch WALDENs zu, die sich auf das Verhalten der Ester aus aktiven Alkoholen u. SS. beziehen. Allerdings hat eine Mischung aus gleichen Teilen des l-Amylesters der racemischen Mandelsäure ($[\alpha]_D = +2{,}76^\circ$) und des racemischen Amylesters der l-Mandelsäure ($[\alpha]_D = -96{,}46^\circ$) dasselbe Drehungsvermögen wie l-Amyl-l-mandelsäureester ($[\alpha]_D = -94{,}02^\circ$), doch erklärt sich das so, daſs in dem Gemisch die Ester der l-Amyl-l-mandelsäure u. l-Amyl-d-mandelsäure, der d-Amyl-l-mandelsäure und l-Amyl-l-mandelsäure zu gleichen Teilen anwesend sind, daſs die optischen Wrkgg. der beiden mittleren SS. sich aufheben, und das Ganze sich wie l-Amyl-l-mandelsäure verhält. Die Tatsache aber, die LANDOLT als Beweis für die optische Übereinanderlagerung herangezogen hat, daſs die Molekularrotation des Amylesters der Amylessigsäure gleich der Molekularrotation eines Gemisches Amylacetat + Amylessigsäure ist, würde, selbst wenn sie allgemein zu beobachten wäre, nur zu dem Theorem führen, daſs das Drehungsvermögen eines aktiven Radikals unabhängig ist von der chemischen Zus. des übrigen Moleküls.

Aus allen bekannten Tatsachen heraus kann man nur zu folgender Annahme kommen: Das optische Drehungsvermögen eines asymmetrischen C-Atoms hängt von der Zus., der Konstitution **und der Konfiguration** jeder der 4 mit ihm verbundenen Gruppen ab. Die Ungewiſsheit der VAN'T HOFFschen Hypothese ergib sich aus der Betrachtung einer Anzahl substituierter Malon- und Fumarsäureester des l-Amylalkohols, deren Molekularrotation zwischen 11,17 und 20,07° schwankt, und aus der Regellosigkeit der Molekularrotation des l-Amyl-d-, meso- u. l-tartrats, $[M]_D = +50{,}66$, $+13{,}83$ und $-31{,}12^\circ$. Dabei ist die Drehung für l-Amyl-d-tartrat nach allgemein geltender Methode durch Addieren der Drehungen für r-Amyl-d-tartrat (+40,89°) u. l-Amylracemat (+9,77°), die von l-Amyl-l-tartrat durch Addition der Drehungen von r-Amyl-l-tartrat (—40,89°, durch Umkehrung des Vorzeichens für r-Amyl-d-tartrat erhalten) u. l-Amylracemat (+9,77°) bestimmt worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 525—33. April. [5/1.*] HAVEMEYER Chem. Lab. New-York. Univ.) LEIMBACH.

J. B. Goebel, *Über eine Modifikation der Van't Hoffschen Theorie der Gefrierpunktserniedrigung. II.* Vf. ist von NERNST brieflich darauf aufmerksam gemacht worden, daſs seine (Z. f. physik. Ch. **53**. 213; C. **1905**. II. 1149) gegebene Entwicklung einer Beziehung zwischen der Konzentration *c'* einer wss. Lsg. und der Gefrierpunktserniedrigung Δ unrichtig ist. Vf. verzichtet nunmehr auf eine

theoretische Ableitung und stellt für diese Beziehung empirisch (im Anschluſs an RAOULTsche Messungen für Rohrzucker) folgende Gleichung auf:

$$c' = 0{,}391\,\Delta + \frac{\Delta}{6{,}67 + 4{,}2\,\Delta + 9{,}2\,\Delta^2 - 8{,}4\,\Delta^3 + 3{,}4\,\Delta^4}.$$

Diese Gleichung stellt die Bestst. von RAOULT und von JAHN für Lsgg. von KCl, NaCl, LiCl, KBr und A. sehr gut dar; sie kann daher als Näherungsformel zur Berechnung der Konzentration von wss. Lsgg. dienen. (Z. f. physik. Ch. **55**. 315—20. 18/4. [Febr.] Mainz.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Philippe A. Guye, *Über das Atomgewicht des Stickstoffs.* Der internationale Atomgewichtsausschuſs (vgl. S. 427) hat beschlossen, für den Augenblick die alte Zahl 14,04 als At.-Gew. des N beizubehalten. Dieser Beschluſs ist unberechtigt, denn sämtliche neueren Unterss. verschiedener Forscher nach voneinander unabhängiger Methoden haben übereinstimmend zu dem niedrigeren Werte 14,01 geführt. Diese Zahl ist direkt durch Vergleich mit O gefunden, also von etwaigen Fehlern in den Atomgewichtsbestst. bei anderen Elementen unabhängig. Die baldige Annahme des neuen Wertes empfiehlt sich um so mehr, weil sie dem allgemein üblichen, abgerundeten Werte 14 näher kommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1470—75. 21/4. [19/3.] Genf. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

Ernst Dorn, *Über das Verhalten von Helium in einem Platin-Iridium-Gefäſs bei hohen Temperaturen.* Nach Verss. von **F. Cario**. He wird in einem 8 ccm fassenden Gefäſs aus 0,24 mm starkem Pt-Ir 30—60 Min. auf 640—1420° erhitzt. Das He enthielt nur etwas Ar, kein H_2 u. kein CO. Der Druck in dem Cylinder bleibt vollkommen konstant, so daſs man hoffen darf, daſs sich He in Pt-Ir-Gefäſsen auch bei hohen Temperaturen als thermometrische Substanz verwenden läſst. (Physikalische Ztschr. **7**. 312. 1/5. [16/3.] Halle a/S. Physikalisches Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Robert Marc, *Über die Phosphorescenzspektren (Kathodolumineszenzspektra) der seltenen Erden und die drei neuen Crookesschen Elemente Ionium, Incognitum und Victorium.* CROOKES hat aus Beobachtung an Kathodolumineszenzspektren auf die Existenz dreier neuen Elemente geschlossen, denen er die Namen Victorium, Ionium, Incognitum beilegte, ohne daſs er die Elemente auch nur in einigermaſsen reiner Form erhalten hatte. Vf. weist nun auf Grund seiner Unterss., die er in Gemeinschaft mit **E. Baur** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2460; C. **1901**. II. 878) gemacht hat, nach, daſs die Folgerungen aus diesen physikalischen Erscheinungen mit gröſster Vorsicht aufzunehmen sind, und daſs derartige Beobachtungen zur Identifizierung neuer Elemente gar nicht geeignet sind. Daher hätte die Benennung der Elemente, was URBAIN ebenfalls bereits ausgesprochen hat, so lange unterbleiben sollen, bis die Stoffe wenigstens einigermaſsen isoliert worden sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1392—93. 21/4. [2/4.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

W. Manchot, *Über die Konstitution der Chromsäure.* Bei der Oxydation von Fe- und Ti-Oxydul durch Chromsäure in Ggw. von HJ werden drei Äquivalente Sauerstoff umgesetzt, ebenso bei der Oxydation von UO_2 zu UO_3, wie Vf. findet. Mit steigender HJ-Konzentration steigt der Jodwert rasch zu einem Maximum, das ein Äquivalent beträgt. Nebenrkk. (zwischen HJ und CrO_3, zwischen Uranisalz und HJ) stören wenig oder gar nicht. Während also beim Fe und Ti das Akti-

vierungsverhältnis 1 : 2 ist, ist es hier 2 : 1. Drei Äquivalente Sauerstoff müssen also in dem Chromsäuremolekül in direktem Zusammenhang stehen. Die Konstitutionsformel dürfte daher sein: $O{=}Cr{<}\overset{O}{\underset{O}{|}}$. Damit steht die von MARIGNAC bestrittene Ozonentw. beim Erhitzen von $K_2Cr_2O_7$ mit kopz. H_2SO_4 im Zusammenhang. Die erste Phase der Oxydation ist die Anlagerung der CrO_3 an die oxydable Substanz. Der weitere Verlauf des Oxydationsprozesses läfst sich durch Sauerstoffverkettung glatt erklären (Überspringen der nächsten stabilen Stufe bei der B. eines „Primäroxyds"). Charakteristisch für die B. des Peroxyds ist das Verhalten der Chromsäure gegen Ameisensäure. Erhitzt man eine Chromsäurelsg. bis zur beginnenden O_2-Entw., so erhält man zunächst kein O_3; sobald man Ameisensäure zusetzt, tritt sofort merkbare O_3-Entw. auf, Peroxydbildung anzeigend. Die Analogie mit der Autoxydation ist deutlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1352—56. 21/4. [15/3.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Koenigsberger, *Über den Temperaturgradienten der Erde bei Annahme radioaktiver und chemischer Prozesse.* Die beim Zerfall von Ra entwickelte Wärme kann bei der grofsen Verbreitung des Ra die Erdwärme vollständig erklären, auch wenn die jeweilig vorhandene absolute Menge des Elements minimal ist. Bei höherer Temperatur mufs der Zerfall des Ra aufhören. Bei steigender Temperatur wird das unter Wärmeabsorption gebildete System Ra-β begünstigt. Eine Abnahme des Ra-Zerfalls in gröfserer Erdtiefe wäre möglich, aber die Temperaturen müfsten sehr hohe sein. Doch ist über die Änderung der Zerfallswärme mit der Temperatur noch nichts sicheres bekannt. — Vf. diskutiert mathematisch die verschiedenen Möglichkeiten, dafs die wärmeentwickelnden, chemischen Rkk. gleichmäfsig in der ganzen Erde, nur in einer oberflächlichen Schicht oder nur in einer tiefer liegenden Schicht stattfinden. Der Temperaturgradient in tiefen Bohrlöchern und die Wärmeleitfähigkeit der Gesteine sind bekannt. Die Diskussion ergibt, dafs die FOURIERsche Abkühlungshypothese den tatsächlichen Gang des Gradienten nicht erklärt. Wahrscheinlicher ist es, dafs ein Teil der Erdwärme von radioaktiven Stoffen geliefert wird u. dafs die Wärmeproduktion nach der Tiefe rasch abnimmt. Ob die Menge der radioaktiven Stoffe mit der Tiefe rasch abnimmt, oder ob die erhöhte Temperatur nur die Rk. hindert, läfst sich zur Zeit nicht entscheiden. Die aus der Tiefe kommenden Prodd. vulkanischer Tätigkeit sind nicht stärker radioaktiv als die Sedimentgesteine der Erdoberfläche. (Physikalische Ztschr. **7**. 297 bis 300. 1/5. [6/3.] Freiburg i/B.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Byk, *Über die Absorptionsspektra komplexer Kupferverbindungen im Violett und Ultraviolett.* Wegen der mangelhaften Entw. der anorganischen Strukturlehre ist es wenig aussichtsvoll, zwischen der Natur eines anorganischen Komplexes und der Absorption Beziehungen zu finden. Aussichtsvoller erscheint die Lsg. dieses Problems durch Unters. von organischen Verbb. mit Metallen, z. B. einer komplexen Cu-Weinsäureverb. (FEHLINGscher Lsg.) zu sein, bei der eine Abdissociation des Cu nicht zu erwarten ist. Solche Cu-Verbb. (auch der Citronensäure, des Glycerins etc.) zeigen in alkal. Lsg. die bekannte tiefblaue Färbung, die wohl dem $\overset{O}{\underset{O}{}}{>}Cu$ eigentümlich ist. Das *salicylsaure* Cu-Alkali ist intensiv grün. Die Absorption im roten Ende des Spektrums ist nicht merklich von der der aliphatischen Verbb. verschieden, dagegen erstreckt sich aus dem Ultraviolett ein Absorptionsstreifen in das sichtbare Gebiet, wodurch die Lsg. allein gelb sein würde, sich aber mit dem Blau des Cu zu grün superponiert. Nach HARTLEY u. DUNSTAN beginnt die Absorption der aromatischen Verbb., wie Phenole, Salicylsäure, im nahen Ultraviolett, bei den alipha-

tischen erst bei kürzeren Wellenlängen. Die Verss. zeigen nun, daſs durch das Cu das Absorptionsgebiet wie bei den aromatischen auch bei den aliphatischen nach dem roten Ende hin verschoben wird. Das Cu ist also ein bathochromes Element und ist als $\overset{O}{\underset{O}{}}\!>Cu$ neben die Auxochrome OH und NH_2 zu stellen. Im salicylsauren Cu-Alkali tritt es in der organischen Rolle des Bathochroms und in der anorganischen eines gefärbten Metalles auf. — *Chinasaures* Cu-Alkali und die alkal. Cu-haltige Lsg. des *Quercits* (hydroaromatischer Verbb.) gaben eine blaugrüne Färbung, die zwischen der der aliphatischen und der aromatischen liegt.

Über die experimentelle Anordnung und die Einzelheiten der Verss. und ihrer Ergebnisse wird auf das Original verwiesen. Hier ist noch zu erwähnen, daſs äquimolekulare Lsgg. verschiedener Cu-Salze, wie $CuBr_2$, $CuCl_2$ u. $CuSO_4$ in konz. Lsg. verschiedene Farbe haben, daſs sich aber die Durchlässigkeitsgrenze mit wachsender Verdünnung demselben Werte der Wellenlänge für die verschiedenen Cu-Salze nähert. $CuBr_2$ zeigt bei gewissen Konzentrationen einen nach beiden Seiten begrenzten Absorptionsstreifen im Ultraviolett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1243—49. 21/4. [12/3.] Berlin. Photochem. Lab. d. techn. Hochsch.) MEUSSER.

Ém. Vigouroux, *Über die reinen Ferromolybdäne: Beitrag zur Kenntnis ihrer Bestandteile.* (Forts. von S. 1486). *Verb.* Fe_2Mo, durch Behandeln der Schmelzen mit weniger als 46,16% Mo mit wss., u. zwar um so konzentrierterer HCl (5—25%ig.), je höher der Mo-Gehalt ist; graue, metallische, nicht magnetische M., D°. 8,90. Wird von Cl bei gewöhnlicher Temperatur langsam, von 250° ab sehr heftig, von O u. S bei Rotglut unter Glüherscheinungen, von Wasserdampf bei Dunkelrotglut angegriffen. Wss. HF ist wirkungslos, wss. HCl besitzt eine geringe, HCl-Gas eine kaum merkliche Wrkg., ebenso verd. H_2SO_4. Konz. h. H_2SO_4, ebenso HNO_3, und zwar schon in verd., k. Zustande, u. Königswasser lösen die Verb. völlig auf, desgleichen Jod in Ggw. von h. W. Wss. Kalilauge reagiert nicht, schm. KOH heftig; schm. Alkalicarbonate wirken langsam, schm. KNO_3 u. $KClO_3$ noch langsamer. — Die *Verb.* Fe_3Mo_2, erhalten aus Schmelzen mit 53% Mo durch Einw. von h. 30%ig. HCl oder salzsaurer Kupferchloridlsg., ist nicht magnetisch, besitzt die D. 9,16 und ähnliche Eigenschaften wie die vorhergehende Verb. — *Verb.* FeMo, aus Schmelzen mit 54—63% Mo durch Behandeln derselben mit noch konzentrierterer, h. HCl oder Kupferchloridlsg., D°. 9,01, nicht magnetisch. Wird in Cl bei 285°, in O bei Rotglut glühend, von Jodw., konz. sd. H_2SO_4, HNO_3, schm. KOH etc. völlig zers. Wss. HF, wss. oder gasförmige HCl, verd. H_2SO_4 und. verd. Kalilauge greifen die Verb. nicht oder kaum an, schm. KNO_3 reagiert leichter, schm. $KClO_3$ unter Glüherscheinungen. — *Verb.* $FeMo_2$, aus den Schmelzen mit 64—77% Mo durch Einw. von konz. salzsaurer Kupferchloridlsg., D°. 9,41, nicht magnetisch. Wird von Cl bei 305°, von O bei 350° unter Glüherscheinungen, von S kaum angegriffen. Jodwasser wirkt langsam ein, SS. reagieren in gleicher Weise wie bei den vorhergehenden Körpern, h. Disulfat und schm. KNO_3 greifen die Verb. unter Glüherscheinungen an, desgleichen $KClO_3$ vor dem Schmelzen. Die Alkalicarbonate, vor allem aber die Nitrate und Chlorate, wirken also auf diese Ferromolybdäne um so leichter ein, je höher deren Mo-Gehalt ist. — Die Ferromolybdänschmelze mit 77,81% Mo hinterläſst bei wiederholter Einw. von HCl-Gas bei Rotglut schlieſslich nahezu völlig reines Mo. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 928—30. [17/4.*].) DÜSTERBEHN.

A. Gutbier und **A. Krell**, *Über Verbindungen der Palladohalogenide mit aliphatischen Basen.* (Forts. von S. 1085.) Die Vff. hatten beobachtet, daſs die aromatischen Amine mit Ausnahme des Benzylamins Palladosamminderivate ohne B. eines Zwischenprod. liefern. Jetzt wurde gefunden, daſs die primären aliphatischen Amine

sich den Palladohalogeniden gegenüber wie NH_3 verhalten, indem sie zunächst ein Derivat des VAUQUELINschen Salzes liefern. Hieraus entstehen die Palladosammin-derivate 1. durch Erhitzen, 2. durch Einengen der wss. Lsgg., 3. dadurch, daſs man die Präparate in überschüssiger Base unter schwachem Erwärmen löst und die Lsg. konz. oder mit S. versetzt oder auch dadurch, daſs man zur Lsg. der Base nur soviel Pd^{II}-Halogenidlsg. gibt, daſs kein Nd. erfolgt. Aus dem Bromid und Chlorid konnten die Basen durch Ag_2O in Lsg. erhalten werden. Durch Zusatz von HCl, HBr oder HJ entstanden daraus die entsprechenden Salze. Alle Palladosammin-derivate lösen sich in NH_3 farblos auf.

Die direkt entstehenden Ndd. mit sekundären, aliphatischen Aminen sind gelb. Die Derivate des *Dimethylamins* sind in überschüssiger Base l., die des *Diäthylamins* unl. A) Derivate des VAUQUELINschen Salzes. *Pd^{II}-Tetra-methylamin-chlorid-Pd^{II}-chlorid*, Pd^{II} = Pallado, $Pd[CH_3 \cdot NH_2]_4Cl_2 \cdot PdCl_2$, rosenrote, verfilzte Nädelchen wie die folgenden. — *Pd^{II}-Tetra-methylamin-bromid-Pd^{II}-bromid*, $Pd[CH_3NH_2]_4Br_2 \cdot PdBr_2$. — *$Pd^{II}$-Tetra-äthylamin-chlorid-Pd^{II}-chlorid*, $Pd[C_2H_5NH_2]_4Cl_2 \cdot PdCl_2$. — *$Pd^{II}$-Tetra-äthylamin-bromid-$Pd^{II}$-bromid*, $Pd[C_2H_5NH_2]_4Br_2 \cdot PdBr_2$. — *$Pd^{II}$-Tetra-propylamin-chlorid-Pd^{II}-chlorid*, $Pd[C_3H_7 \cdot NH_2]_4Cl_2 \cdot PdCl_2$. — *$Pd^{II}$-Tetra-propylamin-bromid-Pd^{II}-bromid*, $Pd[C_3H_7NH_2]_4Br_2 \cdot PdBr_2$. — *$Pd^{II}$-Tetra-i-butylamin-chlorid-Pd^{II}-chlorid*, $Pd[C_4H_9HN_2]_4Cl_2 \cdot PdCl_2$. — *$Pd^{II}$-Tetra-i-butylamin-bromid-Pd^{II}-bromid*, $Pd[C_4H_9NH_2]_4Br_2 \cdot PdBr_2$. — B. Palladosamminderivate. *Pd^{II}-Dimethylamin-chlorid*, $Pd[CH_3 \cdot NH_2]_2Cl_2$. — *$Pd^{II}$-Dimethylamin-bromid*, $Pd[CH_3 \cdot NH_2]_2Br_2$. — *$Pd^{II}$-Dimethylamin-jodid*, $Pd[CH_3 \cdot NH_2]_2J_2$. — *Pd^{II}-Diäthylamin-chlorid*, $Pd^{II}[C_2H_5NH_2]Cl_2$. — *Pd^{II}-Diäthylamin-bromid*, $Pd[C_2H_5NH_2]_2Br_2$. — *Pd^{II}-Diäthylamin-jodid*, $Pd[C_2H_5NH_2]_2J_2$. — *Pd^{II}-Dipropylamin-chlorid*, $Pd[C_3H_7NH_2]_2Cl_2$. — *Pd^{II}-Dibropylamin-bromid*, $Pd[C_3H_7NH_2]Br_2$. — *Pd^{II}-Dipropylamin-jodid*, $Pd[C_3H_7NH_2]J_2$. — *Pd^{II}-Di-i-butylamin-chlorid*, $Pd[C_4H_7NH_2]_2Cl_2$. — *Pd-Di-i-butylamin-bromid*, $Pd[C_4H_7NH_2]_2Br_2$. — *Pd^{II}-Di-i-butylamin-jodid*, $Pd[C_4H_7NH_2]_2J_2$. — *Pd^{II}-(Di)-dimethylamin-chlorid*, $Pd[(CH_3)_2NH]_2Cl$. — *Pd^{II}-(Di)-dimethylamin-bromid*, $Pd[(CH_3)_2NH]_2Br_2$. — *Pd^{II}-(Di)-diäthylamin-chlorid*, $Pd[(C_2H_5)_2NH]_2Cl_2$, grüne Kristalle. — *Pd^{II}-(Di)-diäthylamin-bromid*, $Pd[(C_2H_5)_2NH]_2Br_2$, grüngelbe Nädelchen. — C. Doppelsalze. *Pd^{II}-Chlorid-methylamin-chlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot 2CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$, rotbraune Blättchen. — *Pd^{II}-Bromid-methylamin-bromhydrat*, $PdBr_2 \cdot 2CH_3 \cdot NH_2 \cdot HBr$. — *$Pd^{II}$-Chlorid-äthylamin-chlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot 2C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$, braune Blättchen. — *$Pd^{II}$-Bromid-äthylamin-bromhydrat*, $PdBr_2 \cdot 2C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HBr$, rote Blättchen. — *$Pd^{II}$-Chlorid-propylamin-chlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot 2C_3H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl$, braune Blättchen. — *$Pd^{II}$-Bromid-propylamin-bromhydrat*, $Pd^{II}Br_2 \cdot C_3H_7 \cdot NH_2 \cdot HBr$, dunkelrotbraune Blättchen. — *Pd^{II}-Chlorid-i-butylamin-chlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot 2C_4H_9 \cdot NH_2 \cdot HCl$, braune Blättchen. — *$Pd^{II}$-Bromid-i-butylamin-bromhydrat*, $PdBr_2 \cdot 2C_4H_9 \cdot NH_2 \cdot HBr$, rotbraune Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1292—99. 21/4. [22/3.] Erlangen. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Organische Chemie.

P. Walden, *Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. IV. Teil: Ebullioskopische Methoden.* (Vgl. Z. f. physik. Ch. **46**. 103; **54**. 129; **55**. 207; C. **1904**. I. 573; ferner S. 536 u. 1520.) Um zu bestimmen, inwieweit der früher nach der elektrolytischen Methode bestimmte Dissociationsgrad $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ für die organischen Lösungsmittel übereinstimmt mit dem aus osmotischen Messungen berechneten $\alpha = i-1$, bestimmt Vf. die Molekulargröſse des „Normalelektrolyten" $N(C_2H_5)_4J$ mit Hilfe des BECKMANNschen Siedeapp. in folgenden Lösungsmitteln. 1. *Methylalkohol.* Siedekonstante $K = 8{,}4$ nach JONES. — 2. *Äthylalkohol.* $K = 11{,}5$ nach BECK-

MANN. — In diesen beiden Lösungsmitteln zeigen beide Methoden starke Ionenspaltung an, doch sind die mit Hilfe der Leitfähigkeit bestimmten Werte für den Dissociationsgrad viel höher als die nach der osmotischen Methode erhaltenen. Daſs dies allgemein für alkoh. Lsgg. gilt, zeigt eine Tabelle für die nach beiden Methoden ermittelten α-Werte von verschiedenen binären Salzen in methyl-, äthyl-, propyl- und amylalkoh. Lsg. Die Diskrepanz wird um so gröſser, je gröſser die Konzentration des Elektrolyten, je komplexer die Ionen und je komplexer das Lösungsmittel ist. Eine Deutung dafür ergibt sich daraus, daſs der Associationsgrad des gel. Salzes um so kleiner ist, je gröſser das Associationsvermögen des Lösungsmittels ist, das von den niederen Homologen zu den höheren abnimmt. Eine andere Ursache der Unstimmigkeit der α-Werte ist, daſs $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ gesetzt wurde, während bei den relativ groſsen Konzentrationen der osmotischen Messungen eigentlich die Abhängigkeit von der Viskosität η berücksichtigt werden müſste, wonach $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \cdot \frac{\eta_v}{\eta_\infty}$ wird. Ferner kann die osmotische Methode schon deshalb geringere α-Werte ergeben, weil die osmotischen Daten bei der Siedetemperatur, die elektrolytischen Werte aber bei 25° bestimmt wurden. — 3. *Acetonitril.* Für die Siedekonstante K berechnet sich theoretisch nach der VAN'T HOFFschen Gleichung 14,6. Vf. bestimmt K = 13,0 in Übereinstimmung mit früheren Werten. — 4. *Propionitril.* Vf. bestimmt K = 18,7 (theoretischer Wert 20,37).

5. *Nitromethan.* Vf. bestimmt K = 19,5 (theoretisch 24,38). In diesen letzten 3 Lösungsmitteln sind die für den Dissociationsgrad des Normalelektrolyten nach der elektrolytischen und nach der osmotischen Methode erhaltenen Werte praktisch identisch. — 6. *Methylrhodanid.* K = 26,4 (theoretisch 28,3). Bei Zusatz des Salzes $N(C_2H_5)_4J$ zu diesem Lösungsmittel tritt statt einer Erhöhung eine Erniedrigung des Kp. ein. Auch andere Salze, wie CdJ_2 und NH_4CNS, bewirken in Methylrhodanid eine mit der Salzkonzentration zunehmende Siedepunktserniedrigung. Auch nach sorgfältiger Fernhaltung von Feuchtigkeit zeigt sich diese eigenartige Erscheinung, die, wie besondere Verss. zeigen, nicht auf eine Zers. des Elektrolyten oder des Lösungsmittels zurückzuführen ist und die vorderhand nicht erklärt werden kann. — Bezüglich der Siedekonstanten K ist noch zu bemerken, daſs die experimentell bestimmten K-Werte durchwegs um etwa 8% kleiner sind als die nach der VAN'T HOFFschen Gleichung berechneten. (Z. f. physik. Ch. **55**. 281—302. 18/4. 1906. [Nov. 1905.] Physik.-chem. Inst. Polytechn. Riga.) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Diels und **Emil Abderhalden**, *Über die Hydrierung des Cholesterins.* Auf die gleich betitelte Abhandlung von NEUBERG (S. 1326) erwidern Vff., daſs sie zu der Zeit, als der Hinweis von NEUBERG und RAUCHWERGER auf die Reduzierbarkeit des Cholesterins mittels Amylalkohol + Na veröffentlicht wurde, ihr mit dem „*Dihydrocholesterin*" NEUBERGs identisches *α-Cholestanol* bereits genau untersucht hatten, daſs also von einer Verletzung älterer Rechte durch ihre Arbeit nicht die Rede sein kann. — Im Gegensatz zu NEUBERG sind sie der Ansicht, daſs — falls die von HUMNICKI und BONDZYNSKI für das *Koprosterin* gegebene Beschreibung richtig ist — eine Identität des α-Cholestanols = Dihydrocholesterins mit dieser Substanz ausgeschlossen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1371—73. 21/4. [4/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Wl. Gulewitsch u. **Th. Wasmus**, *Über die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf die Ketone der Grenzreihe.* Nach LJUBAWIN (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **13**. 505) werden Aminonitrile, bezw. Aminosäuren aus Aldehyden und Ammoniumcyanid

erhalten. Diese Rk. hat der eine der Vff. bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1900; C. **1900**. II. 313) auf das Aceton und jetzt auf andere Ketone der Reihe $(C_nH_{2n+1})_2CO$ übertragen. Eine B. von Imino- und Oxynitrilen wie bei den Aldehyden findet nicht statt. Die Ausbeute bei den verschiedenen Ketonen schwankt zwischen 42—88 %. Während die bisher beschriebenen Aminonitrile wenig beständige, nicht unzersetzt destillierbare Öle sind, konnten die Vff. die von ihnen erhaltenen Verbb. unter vermindertem Druck unverändert destillieren; auch zeigten sie beim Aufbewahren zum Teil große Beständigkeit. — Die Aminonitrile haben wie die Amine einen charakteristischen Geruch, reagieren alkal., bilden mit SS. Salze und verdrängen die Oxyde der Schwermetalle aus ihren Salzen; sie geben mit $HgCl_2$ und $AgNO_3$ kristallinische Verbb. Sie zeigen die Isonitrilrk., reagieren aber zum Unterschied von den primären Aminen nicht mit Nitroprussidnatrium und Brenztraubensäure, bezw. Aceton, geben auch keine Senfölrk. Durch SS. werden sie in Aminosäuren, bezw. deren Amide übergeführt. Bei der Einw. von Na + A. wird die CN-Gruppe durch H ersetzt. Sie reduzieren in der Wärme $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$ und Hg_2O_2 und bilden nicht selten mit $AgNO_3$-Lsg. AgCN. Beim Kochen mit W. werden sie in die Ketone und $NH_4\cdot CN$ gespalten. Bei längerem Aufbewahren der salzsauren Salze tritt eine geringe Zers. ein.

Bei der Synthese der Aminosäuren aus den Ketonen wurde das Ammoniumcyanid in der nach ITNER (BEILSTEIN, Hptw. I. 1413) bereiteten wss. Lsg. angewendet, für die Darst. der Aminonitrile das nach LJUBAWIN (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **14**. 282, vgl. BINEAU, Ann. Chim. Phys. [2] **67**. 231) bereitete trockene Salz oder seine alkoh. Lsg., sowie in Ggw. von A. die von JAY und CURTIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 59; C. **94**. I. 413) empfohlene Lsg. — Die Aminonitrile wurden durch 2-stdg. Erhitzen etwa gleichmolekularer Mengen der Ketone u. des Ammoniumcyanids auf 60—70° unter Druck oder durch 20-stdg. Einw. der Komponenten bei Zimmertemperatur erhalten. Die Lsg. wurde dann mit HCl angesäuert und nach dem Ausäthern mit NH_3 alkal. gemacht, wiederholt mit Ä. ausgeschüttelt, und aus der äth. Lsg. die Aminonitrile durch HCl-Gas als Hydrochloride gefällt. Aus der wss. alkal. Lsg. wurden nach dem Kochen mit HCl und Eindampfen die Hydrochloride der Aminosäuren, aus diesen dann die freien SS., bezw. ihre Cu-Salze gewonnen.

Aceton und Ammoniumcyanid gaben bis zu 77 % Ausbeute an Aminosäure. — *α-Aminoisobuttersäurenitril* [*2-Amino-2-methylpropannitril-(1)*], $CH_3\cdot C(CH_3)(CN)\cdot NH_2$. Fl., Kp_{12}. 49—50° (korr.); ll. in W., A., Ä. und Bzl.; $D^{18,9}{}_4$. 0,8899; riecht aminartig mit einem kampferartigen Anflug; die wss. Lsg. reagiert alkal. Beim Stehen an der Luft scheiden sich sternförmig gruppierte Nadeln ab. Bei der Reduktion mit Na und A. entstehen Isopropylamin, Ammoniak, HCN, bezw. Ameisensäure. — $C_4H_8N_2\cdot HCl$. Vier- oder sechsseitige, schiefe, ausgezogene Täfelchen oder Nadeln, schm. unscharf bei 144—146°; sll. in absol. A. und W.; unl. in CS_2, Bzl., Aceton, Chlf., PAe., Ä.; die wss. Lsg. zeigt mit Lakmus saure Rk. — $(C_4H_8N_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. — Das aus dem salzsauren Salz, Benzoylchlorid und Na_2CO_3 dargestellte *Benzoyl-α-aminoisobuttersäurenitril*, $C_4H_7N_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, scheidet sich aus w. A. in glänzenden, bei 168,5° (korr.) schm. Nadeln aus, ist unl. in KOH, W. und PAe., zwl. in Ä. und k. A., ll. in w. A. und Bzl. — Das *salzsaure α-Aminoisobuttersäureamid* [*2-Amino-2-methylpropanamid-(1)*], $CH_3\cdot C(NH_2\cdot HCl)(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$, entsteht aus dem salzsauren Aminonitril u. rauchender HCl bei Zimmertemperatur. Prismen, trüben sich an der Luft; ll. in W., wl. in absol. A., unl. in Ä.; gibt beim Umkristallisieren aus w. W. die freie Aminosäure. — Beim Kochen des salzsauren Aminonitrils mit HCl bildete sich die *α-Aminoisobuttersäure*, $C_4H_9O_2N$, welche als Cu-Salz isoliert wurde. — Aus Methyläthylketon und wss. $NH_4\cdot CN$-Lsg. wurde die *α-Aminomethyläthylessigsäure* [*2-Amino-2-methylbutansäure-(1)*; SLIMMER, Ber.

Dtsch. chem. Ges. **35**. 406; C. **1902**. I. 574], $C_2H_5 \cdot C(NH_2)(CH_3) \cdot COOH$, in 51—57% Ausbeute erhalten; schräge Prismen. — $(C_5H_{10}O_2N)_2Cu + 2H_2O$. Sternförmige Drusen von schmalen Prismen und sechsseitigen Plättchen; l. in 4,32 Tln. W. von 18°; l. in A., unl. in Ä. — $(C_5H_{10}O_2N)_2Ni$. Mkr., blaue Platten; wl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen.

Aus Diäthylketon und $NH_4 \cdot CN$ wurden 40% salzsaures Aminonitril und 6% Aminosäure erhalten. — *α-Aminodiäthylessigsäurenitril* (*3-Amino-3-methylnitrilpentan*), $(C_2H_5)_2C(NH_2) \cdot CN$. Kp_{11}. 70,8—71,7°; $D^{15,6}{}_4$. 0,8934. — $C_6H_{12}N_2 \cdot HCl$. Kristallpulver, schm. unscharf bei 110—113°; ll. in W. und absol. A.; wl. in Aceton und Chlf.; unl. in absol. Ä., CS_2, Bzl. und PAe. — Die *α-Aminodiäthylessigsäure* (*3-Amino-3-methylsäurepentan*), $C_6H_{13}O_2N$ (Tiemann und Friedländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1971), schmeckt süfs. — $(C_6H_{12}O_2N)_2Cu$. Zu Drusen vereinigte Täfelchen oder Prismen; sl. in W., swl. in A., zl. in h. Methylalkohol. — Methylbutylketon und $NH_4 \cdot CN$ gaben 51% salzsaures Aminonitril und 37% Cu-Salz der Aminosäure. — *α-Aminomethylbutylessigsäurenitril* (*2-Amino-2-methylnitrilhexan*), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2$; Kp_{10}. 86—88°; wl. in W. — $C_7H_{14}N_2 \cdot HCl$. Kristallpulver, schmilzt unscharf bei 90—93°; leicht löslich in W., absol. A., Chlf., schwerer in Aceton, wenig löslich in Bzl., unlöslich in absol. Ä., CS_2 und PAe. — *α-Aminomethylbutylessigsäure* [*2-Amino-2-methylhexansäure-(1)*], $Cu \cdot (C_7H_{14}O_2N)_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Prismen, zll. in W., A. und Methylalkohol. — Methylisobutylketon und $NH_4 \cdot CN$ gaben 53% salzsaures Aminonitril und 10% Cu-Salz der Aminsäure. — *α-Aminomethylisobutylessigsäurenitril* [*2-Amino-2,4-dimethylpentannitril-(1)*], $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2$; $Kp_{11,5}$. 77—79°, wl. in W. — Bei der Reduktion des Aminonitrils mit Na u. A. wurden NH_3 u. *4-Amino-2-methylpentan*, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (Kerp, Liebigs Ann. **290**. 149; C. **96**. I. 812) erhalten, welches als Pt-Salz isoliert wurde. $(C_6H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$; sechsseitige oder rhombische Täfelchen, zers. sich bei ca. 205°, ohne zu schm. — $C_7H_{14}N_2 \cdot HCl$; Kristallpulver, schm. unscharf bei 83—85°. — *α-Aminomethylisobutylessigsäure* (*2-Amino-2,4-dimethylpentansäure-(1)*, $Cu \cdot (C_7H_{14}O_2N)_2$; hellblaue Blättchen, swl. in A. und Methylalkohol, wl. in k. W.

Pinakolin und $NH_4 \cdot CN$ gaben 34% salzsaures Aminonitril und 8% Aminosäure. — Das *salzsaure α-Aminomethyltertiärbutylessigsäurenitril* (*3-Amino-2,2,3-trimethylbutannitril* (*4*), $(CH_3)_3C \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$, schm. bei 155—156° unter Zers. — Methylhexylketon (Kp_{768}. 174—176°) und $NH_4 \cdot CN$ gaben 26% salzsaures Aminonitril und 29% Aminosäure. — *Salzsaures α-Aminomethylhexylessigsäurenitril* (*2-Amino-2-methyloktannitril* (*1*), $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$; F. unscharf bei 104—106°. — Die *α-Aminomethylhexylessigsäure* (*2-Amino-2-methyloktansäure* (*1*), $C_9H_{19}O_2N$, wurde in kleinen, zu Rosetten vereinigten Blättchen erhalten, sublimierte, ohne zu schm.; ll. in h. W. und A.; wl. in k. A.; fühlt sich fettig an. — Cu-Salz; unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1181—94. 21/4. [20/2.] Moskau. Mediz.-chem. Lab. der Univ.) Schmidt.

J. Jawelow, *Über die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf die Ketone der Reihe* $C_nH_{2n-7} \cdot CO \cdot C_nH_{2n+1}$. Anschliefsend an die Arbeit von Gulewitsch und Wasmus (s. vorst. Ref.) hat der Vf. die Einw. von $NH_4 \cdot CN$ auf Ketone der aliphatisch-aromatischen Reihe untersucht. Es entstehen auch in diesem Falle Aminonitrile und Aminosäuren in 20—72% Ausbeute. Für die quantitative Ausbeute ist Lage der Arylgruppe zur CO-Gruppe bestimmend; Benzylaceton gab 72% Ausbeute an Aminoverbb., Ketone mit direkter Bindung zwischen Aryl u. CO nur 20—49%. Die Hydrochloride der im folgenden beschriebenen Aminonitrile sind leichter zersetzlich als die der Ketone der Grenzreihe. — Aus Phenylmethylketon und alkoh. $NH_4 \cdot CN$ wurden bei 80° 47% salzsaures Aminonitril und 2% Aminosäure

erhalten. — Das *salzsaure α-Phenyl-α-aminopropionitril*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$, wurde aus absol. A. durch Ä. in gelblichen Nadeln vom F. 96—97° gefällt; ll. in W. und absol. A., unl. in Bzl. u. CS_2; die wss. Lsg. reagierte sauer; es zers. sich in absol.-alkoh. Lsg. unter B. von NH_4Cl, in wss. Lsg. in NH_4Cl u. Acetophenon. Von alkal. $KMnO_4$-Lsg. wird es zu Benzoesäure oxydiert. Bei der Reduktion mit Na u. A. wurde NH_3 u. *α-Phenyläthylamin*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$, erhalten, welches als Hydrochlorid (F. 158°; TAFEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1856) identifiziert wurde. — Das als dunkelgelbes Öl gewonnene *Phenylaminopropionitril* konnte durch Dest. nicht gereinigt werden; es geht unter teilweiser Zers. bei 101—104° und 12,5 mm Druck über. — Das *salzsaure α-Phenyl-α-aminopropionamid*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2) \cdot NH_2 \cdot HCl$, bildete oberhalb 250° schm. Prismen, ist ll. in W., wl. in A., unl. in Ä., Bzl. und CS_2. — Die *α-Phenyl-α-aminopropionsäure*, $C_9H_{11}O_2N$, war identisch mit der von TIEMANN u. KÖHLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1981) dargestellten *α-Aminohydratropasäure*. — $Cu \cdot C_{18}H_{20}O_4N_2 + 2H_2O$. Hellblaue Nadeln aus h. W.

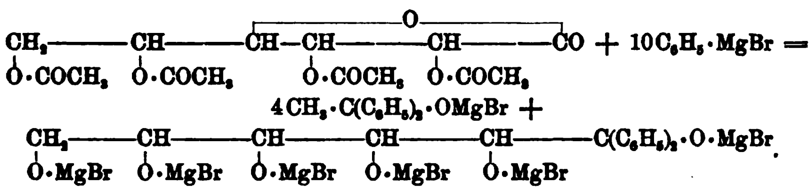
p-Tolylmethylketon (Kp_{735}. 225,5—226°) u. $NH_4 \cdot CN$ gaben 42% *salzsaures α-Tolyl-4¹-aminopropionitril*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$; schwach gelbliche Nadeln, F. 104—105°. — Die *α-Tolyl-4¹-aminopropionsäure*, $C_{10}H_{13}O_2N$, kristallisierte aus W. in Nadelbüscheln, wl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen, unl. in A. und Ä.; sublimierte, ohne zu schm., und gab ein in h. W. fast unl. Cu-Salz. Gleiche Eigenschaften besitzen auch die weiter unten beschriebenen Aminosäuren. — Es gaben das 1,2-Xylyl-4-methylketon (Kp_{760}. 250,5—251°) 38% salzsaures Aminonitril + 11% Aminosäure, das 1,3-Xylyl-4-methylketon (Kp_{760}. 234—234,8°) 13% + 8% u. das 1,4-Xylyl-2-methylketon (Kp_{760}. 230,4—231°) 12% + 8%. Die drei Aminosäuren besitzen dieselben Eigenschaften wie die oben beschriebene Tolylaminopropionsäure. Die Aminosäure ($CH_3 : CH_3 : C \cdot COOH$ = 1 : 2 : 4) kristallisiert in Nadeln, die SS. (1 : 3 : 4) u. (1 : 4 : 2) in Täfelchen. — Das *salzsaure α-1,2-Xylyl-4¹-aminopropionitril*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3) \cdot (CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$, wurde in gelblichen Nadeln vom F. 103—104° erhalten. — *Salzsaures α-1,3-Xylyl-4¹-aminopropionitril*, $C_{11}H_{15}N_2Cl$, F. 97—98°. — *Salzsaures α-1,4-Xylyl-2¹-aminopropionitril*, $C_{11}H_{15}N_2Cl$, F. 101—102°. — Phenyläthylketon (Kp_{760}. 218,3—218,8°) gab 42% *salzsaures α-Phenyl-α-aminobutyronitril* und 5% *α-Phenyl-α-aminobuttersäure* (Prismen aus W.). — Das salzsaure Nitril, $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$, wurde aus A. durch Ä. in gelblichen Nadeln vom F. 118—119° gefällt, aus W. oder A. in Prismen erhalten. — Benzylaceton (Kp_{746}. 237—237,5°) und $NH_4 \cdot CN$ gaben 66% salzsaures Aminonitril und 6% *β-Benzyl-α-aminoisobuttersäure*, welche aus h. W. in Nadeln kristallisierte. — Das *salzsaure β-Benzyl-α-aminoisobutyronitril*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$, wurde in prismatischen, sich fett anfühlenden Kristallen erhalten und schm. bei 122—122,5° unter Zers.; kristallisierte aus W. oder A. ohne Zers. in Täfelchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1195—1200. 21/4. [20/2.] Moskau. Med.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

W. Wiekmann, *Das Verhalten von Ammoniumcyanid zu den Ketonen der Reihe $C_nH_{2n-7} \cdot CO \cdot C_nH_{2n-7}$.* Zur Ergänzung der Arbeiten von GULEWITSCH und der von JAWELOW (s. vorst. Reff.) hat der Vf. das Verhalten der aromatischen Ketone gegen $NH_4 \cdot CN$ geprüft u. bei dem Benzophenon u. p-Tolylphenylketon gefunden, daſs keine Rk. stattfindet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1200. 21/4. [20/2.] Moskau. Med.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

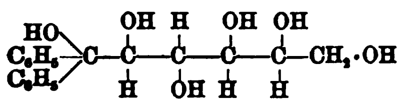
Alfred Einhorn und **Heinrich von Diesbach**, *Über Anhydride der Diäthylmalonsäure.* Bei der Einw. von verd. Pyridinwasser auf Diäthylmalonylchlorid entsteht das hochmolekulare *Anhydrid der Diäthylmalonsäure* $(C_7H_{10}O_3)_{12}$; schwach

gelbliches, amorphes Pulver, F. 80—85°, zers. sich beim Erhitzen über den F. — Es geht mit k. verd. KOH in Diäthylmalonsäure über, liefert mit NH_3 neben Diäthylmalonsäure das Diäthylmalonamid u. die *Diäthylmalonamidsäure*, $(C_2H_5)_2C(CO\cdot NH_2)\cdot COOH$; viereckige Tafeln, F. 146°; geht beim Schm. in Diäthylessigsäureamid über. — Mit Diäthylamin entsteht bei niederer Temperatur Diäthylmalonsäure, *Diäthylmalondiäthylamidsäure*, $(C_2H_5)_2C(COOH)\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$ (Prismen vom F. 88 bis 90°), u. *Diäthylessigsäurediäthylamid;* mentolartig riechendes Öl vom Kp_{12}. 108°. — Beim Kochen des amorphen Anhydrids in indifferenten Mitteln (Bzl.) entsteht Diäthylessigsäureanhydrid (F. 226—229°) und das *tetramolekulare Anhydrid der Diäthylmalonsäure*, $(C_7H_{10}O_3)_4$; rhombische Tafeln aus Essigäther, schm. bei 220° unter Zers. Gegen Alkalien, NH_3 u. $NH(C_2H_5)_2$ verhält sich das tetramolekulare wie das amorphe Anhydrid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1222—23. 21/4. [17/3.] München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

C. Paal u. Franz Hörnstein, *Synthetische Versuche mit d-Gluconsäure.* Die Verlängerung der Kohlenstoffkette in den Molekülen der Zuckerarten war bisher nur auf dem Wege der Blausäureaddition (E. FISCHER) möglich; die Vff. haben deshalb geprüft, wie weit die *Alkylmagnesiumsalze* für den gleichen Zweck brauchbar seien. Die Auswahl unter den Kohlehydraten wird leider durch den Umstand stark beengt, dafs nur in indifferenten Solvenzien (Ä. oder Bzl.) l. Stoffe Verwendung finden können, und dafs ferner Verbb. wie die *Pentaacetylglucose* und *Acetobromglucose*, bei welchen das Aldehydsauerstoffatom nicht mehr als solches, sondern ätherartig gebunden anzunehmen ist, sich gegen Alk·MgHlg nur wenig reaktionsfähig erweisen. — Wesentlich günstiger sind die Chancen bei *Laktonen der Zuckerreihe*, da HOUBEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 489; C. **1904**. I. 804) bereits nachgewiesen hat, dafs Laktone mit GRIGNARDschen Lsgg. tertiäre Alkohole entstehen lassen. — Vff. sind von der leicht zugänglichen *d-Gluconsäure* ausgegangen, mufsten diese aber, da sie in Ä. und Bzl. unl. ist, zunächst acetylieren; als das Prod. dann mit Phenylmagnesiumbromid zusammengebracht wurde, entstanden neben dem gesuchten Diphenylhexit, da auch die Acetylgruppen mit $C_6H_5\cdot MgBr$ reagierten, gröfsere Mengen Methyldiphenylcarbinol:



Sowohl das acetylierte Lakton, als auch der neue Hexit erwiesen sich stark rechtsdrehend; unter der Voraussetzung, dafs während der Rk. keine sterischen Umlagerungen stattgefunden haben, wäre der neue Zucker demgemäfs als *1,1-Diphenyl-d-sorbit* der nebenstehenden Formel aufzufassen.



Durch 4—5-stünd. Erwärmen von *Gluconsäure* mit 4 Tln. Acetanhydrid, hierauf folgendes 1-stünd. Erhitzen mit 1 Tl. frischem Anhydrid auf 100°, Entfernen der Hauptmenge des $(CH_3\cdot CO)_2O$ durch Eindampfen im Vakuum, Kochen mit A. und Dest. im Vakuum bildete sich ein zähes, gelbliches, in W., A. und Bzl. ll., in Ä. nur teilweise l. Gummi, das neben dem erwarteten *Tetraacetyl-d-gluconsäurelakton*, noch *Triacetyl-d-gluconsäurelaktonäthylglucosid* enthielt, weil beim Erhitzen mit A. eine Acetylgruppe partiell durch Äthyl verdrängt worden war. $[\alpha]_D$ des

Prod. = +54,5°, nach 24-stünd. Stehen der Lsg. nur noch = +50,9°. — Die Umsetzung mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ wurde in Bzl. + Ä. ausgeführt; zunächst wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbade, dann noch $^1/_2$ Stde. im Ölbade auf 105—110° erhitzt, wobei Ä. u. Bzl. abdestillieren. Als nunmehr mit möglichst wenig Eis + verd. H_2SO_4 zers. wurde, hinterblieb eine öldurchtränkte M., aus welcher PAe. das *Methyldiphenylcarbinol* herausl., während der *Diphenylhexit* (= *1,1-Diphenylhexan-1,2,3,4,5,6-hexol*) als graue M. zurückblieb. Dünne Prismen aus A.; büschelförmige Nädelchen aus W.; F. 154—157°; unl. in PAe., swl. in Bzl., Chlf., zl. in W., ll. in h. A., Essigester; $[\alpha]_D$ = +77,9°. — Die Ausbeute betrug nur 10—12% der Theorie. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1361—64. 21/4. [27/3.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

L. J. Simon und **G. Chavanne**, *Charakteristische Reaktion des Glyoxalsäureäthylesters. Einwirkung von Ammoniak auf diesen Ester und seine Derivate.* Glyoxalsäureäthylester erzeugt mit wss. NH_3, Ammoniumcarbonat oder Methylamin einen anfangs weißen Nd., der sich in der Kälte langsam, in der Hitze rasch gelb, orange, dann rot und endlich blauschwarz färbt, während die Fl. gleichzeitig eine dunkelrote Farbe annimmt. Die primären aromatischen Basen geben diese Farbenrk. nicht. Die mit 1 oder 2 ccm Ester und 200 ccm W. erhaltenen, stark gefärbten Fll. färben Baumwolle u. Leinen violettblau, die Ausfärbungen sind indessen nicht lichtecht. Der der Färbung zu Grunde liegende, schwarze, ziemlich glanzlose Körper, dessen B. wahrscheinlich durch die Gleichung:

$$2COH \cdot COOC_2H_5 + 3NH_3 = 2C_2H_5OH + C_4H_9O_4N_3$$

veranschaulicht wird, ist vermutlich ein Ammoniumsalz, unl. in A., wl. in h. W., l. in NH_3, Ätzalkalien, Alkalicarbonaten und konz. Mineralsäuren mit violettroter bis schwarzer Farbe. Die wss. Lsg. wird durch Erdalkalisalze und $AgNO_3$ gefällt. Die Lsg. in Kalilauge entfärbt sich allmählich unter Abspaltung des gesamten N.

Die übrigen Ester der Glyoxalsäure, ebenso die Oxalsäure- und Glykolsäureester geben diese Farbenrk. nicht. Letztere könnte sehr gut zum Nachweis des Glyoxalsäureäthylesters dienen. Es ließ sich mit Hilfe dieser Rk. bereits feststellen, daß die verd. wss. Lsgg. des Glyoxalsäureäthylesters in der Hitze beständig sind, und daß der genannte Ester durch direkte Hydrierung von Oxalsäureäthylester in Ggw. von Ni nicht darstellbar ist.

Die erwähnte Farbenrk. kommt auch den nächsten Abkömmlingen des Glyoxalsäureäthylesters, so dem glyoxalsauren Kalium, nicht zu. Durch Erhitzen dieses Salzes mit Jodalkylen erhält man, wie das Ausbleiben der Farbenrk. beweist, keine Ester, wohl aber durch Einleiten von HCl in die alkoh. Suspension des Salzes. — Diejenigen Derivate des Glyoxalsäureäthylesters, in denen die Estergruppe erhalten geblieben, die Aldehydgruppe jedoch mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Semicarbazid, Urethan oder Harnstoff in Rk. getreten ist, werden durch NH_3 im allgemeinen in das entsprechende Amid verwandelt.

Eine der Glyoxalesterrk. in gewissen Punkten gleichende Farbenrk. ist die *Murexidreaktion*. Möglicherweise ist die chromophore Ketonimidgruppe in beiden Fällen die gleiche und die Grundsubstanz das Ammoniumsalz eines Kondensationsprod. aus 2 Mol. Glyoxalsäureamid: $\overline{NH \cdot CO \cdot CHOH \cdot NH \cdot CO \cdot C}HOH$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 930—33. [17/4.*].) DÜSTERBEHN.

E. Demoussy, *Über die sauren Eigenschaften der Stärke.* Vf. hat das Verhalten entmineralisierter Reisstärke gegen alkoh. Natronlauge, wss. NH_3, Kalk- u. Barytwasser, Na_2CO_3-, $NaHCO_3$-, KCl-, NaCl-, K_2HPO_4-, K_2SO_4-, $CuSO_4$-, Kupferacetat-,

ammoniakalische Zinksulfat-, ammoniakalische Kupfersulfat-, ammoniakalische Bleiacetat- u. kolloidale Eisenoxydlsg. studiert. Es stellte sich heraus, dafs die Stärke alle Eigenschaften einer schwachen, mit der CO_2 vergleichbaren S. besitzt und in dieser Beziehung sich den anderen Kohlehydraten nähert. Wie diese tritt die Stärke mit den Metallhydraten zu Verbb. zusammen, welche durch W. dissociiert werden, und vermag aufserdem kleine Mengen von Neutralsalzen zu absorbieren. Diese Eigenschaften dürften bei der Absorption der Mineralstoffe durch die Pflanzen, besonders die stärkeführenden Organe, eine Rolle spielen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 933—35. [17/4.*].) DÜSTERBEHN.

Otto Diels, Johannes Sielisch u. Ernst Müller, *Über Methyl-1-cyklopentantrion-2,4,5.* Die *Rk. zwischen Aceton und Oxalester* kann nach CLAISEN zu recht verschiedenen Prodd. führen; durch Kondensation von 1 Mol. Ester mit 2 Mol. Keton läfst sich das Oxalyldiaceton, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, u. andererseits durch Kondensation von 1 Mol. Keton mit 1 oder 2 Mol. Ester der Acetonoxalester, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2C_2H_5$, bezw. der Acetondioxalester, $C_2H_5O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2C_2H_5$, darstellen. Ferner besteht die Möglichkeit, dafs äquimolare Mengen Keton und Ester unter Austritt von 2 Mol. A. und B. von Cyklopentantrion-2,4,5 reagieren:

$$OC<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_5O\cdot CO\\C_2H_5O\cdot CO\end{matrix} = OC<\begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-CO\end{matrix} + 2C_2H_5\cdot OH.$$

Beim Aceton konnte dieser Ringschlufs allerdings bisher nicht realisiert werden, dagegen hat CLAISEN aus dem Diäthyl- u. Dibenzylketon leicht das 1,3-Dimethyl- u. 1,3-Diphenylcyklopentantrion gewinnen können. Dies, wie auch die von RIMINI (Gaz. chim. ital. **26**. II. 374; C. **96**. II. 1092) beobachtete Entstehung des Esters I. aus Acetondicarbonsäureester und Oxalester, läfst als Gesetzmäfsigkeit erkennen, dafs *substituierte Acetone — im Gegensatz zum Dimethylketon selbst — mit Oxalester leicht in cyklische Triketone übergehen.* — Um die Allgemeingültigkeit dieser Erfahrung weiter zu prüfen, haben Vff. das *Methyläthylketon*, welches eine Mittelstellung zwischen den oben erwähnten Ketonen einnimmt, mit *Oxalester* kondensiert; hierbei erhielten sie ohne Schwierigkeit die dem Acetonoxalester und dem Oxalyldiaceton entsprechenden Derivate: den Propionylbrenztraubensäureester, $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, und das Dekantetron-3,5,6,8, $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$; dagegen fehlte der dem Acetondioxalester analoge Butanondioxalester (II.), da dieser leicht unter intramolekularer Alkoholabspaltung in den

$$\text{I.}\quad CO<\begin{matrix}CH(CO_2C_2H_5)-CO\\CH(CO_2C_2H_5)-CO\end{matrix} \qquad \text{II.}\quad CO<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2C_2H_5\\CH_2-\!\!-\!\!-CO\cdot CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

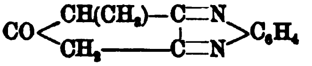
ringförmigen 1-Methyl-2,4,5-cyklopentantrion-3-oxalester (III.) übergeht. Der Oxalsäurerest dieser Verb. ist nur locker an den 5-Ring gebunden, so dafs seine Abspaltung unter B. des gesuchten 1-Methyl-2,4,5-cyklopentantrions (IV.) nicht schwer

$$\text{III.}\quad CO<\begin{matrix}CH(CH_3)-\!\!-\!\!-\!\!-CO\\CH(CO\cdot CO_2C_2H_5)\cdot CO\end{matrix} \qquad \text{IV.}\quad CO<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CO\\CH_2-\!\!-\!\!-CO\end{matrix}$$

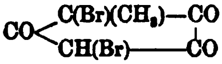
war. — Der Ester III. ist eine starke, 2-basische S., funktioniert also wie ein Diënol; dementsprechend erwies sich die zugehörige S. als 3-basisch. Das Methylcyklopentantrion besitzt einbasischen Charakter, ähnlich wie dem 1,2-Diketopentamethylen die Konstitution eines Monoënols zukommt (DIECKMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1470; **35**. 3201; C. **97**. II. 199; **1902**. II. 1248). Mit Ketonreagenzien läfst sich in ihm nur eine CO-Gruppe nachweisen, dagegen erkennt man die Nachbarstellung

zweier Carbonyle an der B. eines Chinoxalins (V.) mit o-Phenylendiamin. Durch Brom werden 2 H-Atome substituiert; das so gewonnene Dibromderivat (VI.) funktioniert ebenfalls wie eine 1-basische Säure. Das Vorhandensein einer reaktiven Methylengruppe ließs sich in dem Triketon IV. mittels Benzaldehyd nachweisen, wobei glatt die ebenfalls noch sauren Charakter zeigende Benzalverb. VII. ent-

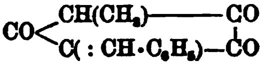
V.



VI.



VII.



stand. — Mit Diazomethan reagierte das Triketon unter B. eines *O*-Methyläthers, also wiederum in der Enolform. — Schließslich legen Vff. noch dar, daſs einige für ihr „Methylcyklopentantrion" a priori ebenfalls mögliche Oxolaktonformeln mit dem Verhalten der Substanz nicht in Einklang zu bringen wären.

Zur *Darst. des Dekantetrons-2,5,6,8*, $C_{10}H_{14}O_4$, überschichtet man 10,5 g Na-Draht mit absol. Ä., fügt 32 g Oxalester hinzu und läſst dann 40 g Methyläthylketon einfließsen, wobei man durch geeignete Kühlung die ziemlich heftige Rk. so weit mäſsigt, daſs das Metall erst nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde verschwunden ist. Die tiefrote Fl. wird beim Erwärmen zähflüssig u. erstarrt dann beim Abkühlen ziemlich vollständig; das im Vakuum getrocknete rote Na-Salz wird mit verd. H_2SO_4 + Eis zerlegt. Ausbeute 30 g. Kristalle aus Methylalkohol; F. 75—76°; fast unl. in W.; wl. in k. Methylalkohol u. PAe., sonst ll.; die Lsgg. sind intensiv gelb gefärbt; aus der ebenfalls gelben, alkal. Lsg. fällt konz. KOH das wl. K-Salz. — *Dioxim*, $C_{10}H_{16}O_4N_2$. Blättchen aus verd. A.; F. 180°; l. in AA., W., Ä.; wl. in Bzl., Chlf., PAe., k. Eg. — Behufs Gewinnung des *Propionylbrenztraubensäureäthylesters*, $C_8H_{12}O_4$, wurden 12,5 g Na in 125 g A. gel. u. unter starker Kühlung u. ständigem Rühren ein Gemisch von 36 g Methyläthylketon und 73 g Oxalester hinzugefügt; nach ca. 17 Stdn. wurde mit verd. H_2SO_4 + Eis zers., ausgeäthert, die Ä.-Lsg. mit Na_2SO_4 getrocknet und ihr Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 50%. Gelbliches, stark lichtbrechendes Öl von charakteristischem Geruch; $Kp_{0,6}$. 75—78°; färbt sich mit $FeCl_3$ tief dunkelrot; liefert mit Schwermetallsalzen wl. Ndd., von welchen die Cu-Verb. gut kristallisiert. — *Verb. mit $NaHSO_3$*, $C_9H_{13}O_7SNa$. Blättchen aus Methylalkohol; F. 138°. — Durch Erwärmen mit konz. HCl auf ca. 120° läſst sich der Ester leicht zur *Propionylbrenztraubensäure*, $C_6H_8O_4$, verseifen; große, stark lichtbrechende Kristalle aus W., die an der Luft verwittern, bei 63—65° schm. u. im Vakuum 1 Mol. W. verlieren, wobei der F. auf 83,5° steigt; sll. in A., Ä., Essigester, Chlf., W.; wl. in Bzl.; unl. in PAe.; die wss. Lsg. reagiert stark sauer und färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelrot.

Will man ein im wesentlichen aus *Methyl-1-cyklopentantrian-2,4,5-oxalester-3* (III.) bestehendes Prod. gewinnen, so l. man 23 g Na in 250 ccm A. u. gibt ziemlich rasch ein Gemisch von 36 g Methyläthylketon + 160 g Oxalester hinzu; das Äthylat geht mit brauner Farbe in Lsg., u. nach $^1/_2$-stdg. Erwärmen ist ein gelber Brei entstanden, den man mit verd. H_2SO_4 zerlegt. Wird das Filtrat vom Na_2SO_4 dann im Vakuum unterhalb 40° eingeengt und das Auskristallisierende aus Essigester wiederholt umgelöst, so erhält man etwa 50% der Theorie an dem gesuchten Ester, neben wechselnden Mengen der zugehörigen, freien S., sowie Oxalsäure und Propionylbrenztraubensäureester. Der Ester III. schm. bei 161°; ll. in h. Essigester, AA., Aceton, Eg., etwas schwerer in h. W., Bzl., Ä.; fast unl. in PAe.; die tiefgelben Lsgg. werden auf Zusatz von Mineralsäuren hellgelb; die alkal. Lsgg. sind orangerot, die Alkalisalze in W. sll. — Durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit 10%ig. KOH wird der Ester verseift; die freie S. kristallisiert mit 1 Mol. H_2O; F. 193° unter Zers.; prismatische Nädelchen aus Essigester, etwas dunkler gelb als der Ester und

mit grünlicher Nuance; ll. in Essigester, Aceton, A., W., etwas schwerer in h. Eg., Ä., Bzl.; swl. in PAe. — *Dimethylanilinsalz*, $C_{16}H_{17}O_6N$. Braune, kurze und spitze Kristalle aus Methylalkohol; F. 151,5°.

Die Umwandlung des Esters III. in das *Methyl-1-cyklopentantrion-2,4,5* (IV.) ist nach $^3/_4$-stdg. Kochen mit 10 Tln. W. + 5 Tln. rauchender HCl beendet; dann wird 8-mal ausgeäthert und schließlich im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 5 g aus 10 g Ester. Kristallisiert aus W. oder Essigester mit $1H_2O$; die büschelförmig angeordneten Nadeln schm. bei 78,5—79,5°; im Vakuum über H_2SO_4 verwittern sie unter Ansteigen des F. auf 118°, an der Luft nehmen sie rasch wieder 1 Mol. W. auf; ll. in h. A., Aceton, W., etwas schwerer in Chlf., Bzl., Ä., swl. in PAe.; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. rot. — *Oxim*, $C_6H_7O_3N + H_2O$. Nadeln aus W.; F. 216—217°; zll. in h. W., A., Eg., Aceton; wl. in Essigester, Bzl., PAe. — In w. W. kondensiert sich das Triketon leicht mit essigsaurem *o-Phenylendiamin* zu dem *Chinoxalinderivat* (V.); braune Nadeln aus Eg., die unscharf bei etwa 317° schm.; swl. in Ä., A., Bzl., W.; ll. in Alkalien. — Tropft man Brom in eine gekühlte Chlf.-Lsg. des Triketons ein, so entweicht HBr, und beim Eindunsten hinterbleibt *Methyl-1-dibrom-1,3-cyklopentantrion-2,4,5* (VI.); Blättchen aus Bzl.; F. 182°; sll. in k. W., A., Essigester, Aceton, Ä., etwas schwerer in Bzl.; swl. in PAe. — Äther. Diazomethonlsg. wandelt das Triketon in den *O-Methyläther*, $C_7H_8O_3$, um; zu blättrigen Aggregaten vereinigte Kristalle aus PAe.; F. 51°; l. in k. A., Aceton, Essigester, Chlf., schwerer in k. Ä., Bzl., Eg., W.; swl. in PAe.; beim Zufügen von Alkali färbt sich die wss. Lsg. allmählich tiefer braun, während beim Zurücktitrieren mit HCl unmittelbar nach dem Verschwinden der roten Farbe des als Indikator verwendeten Phenolphtaleïns, die Nuance in Hellgelb übergeht. — Sowohl das Methylcyklopentantrion selbst, wie auch der Oxalester III. lassen sich durch 24-stdg. Schütteln ihrer Lsg. in verd. Alkali mit Benzaldehyd in *Methyl-1-benzal-3-cyklopentantrion-2,4,5* (VII.) umwandeln; hellgelbe, grünlich schimmernde Prismen aus Methylalkohol; F. 194—195°; zll. in h. Methylalkohol, A., Essigester, Aceton, Eg., schwerer in Bzl., Chlf., fast unl. in W., PAe.; Lsg. in Alkalien tief gelb. — *Anilinsalz*, $C_{19}H_{17}O_3N$. Gelbe, büschelförmige Nadeln; F. 132°; in Alkalien mit gelber Farbe l. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1328—40. 21/4. [2/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

M. Busch und **Herm. Brandt**, *Über das Verhalten gewisser Azoverbindungen gegen Salzsäure.* Die intensiv roten *Triarylaminoguanidine* (vgl. BUSCH, MEHRTENS, S. 470) geben mit HCl farblose Lsgg.; bringt man eine methylalkoh. Lsg. der S. in Anwendung, so gelingt es, ein durch Aufnahme von 2 HCl entstandenes Salz zu fällen, das bei der Oxydation einen wiederum roten chlorhaltigen Azokörper liefert, der von neuem HCl zu einem farblosen Chlorhydrat addiert. — Auf Grund der analogen Beobachtungen BAMBERGERs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 59. 1088; C. **1902**. I. 401. 995) bei den Azoaldoximen, sowie der Erfahrungen von HANTZSCH u. SINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 319; C. **97**. I. 550) über die Anlagerung von HCl an Benzolazobenzoyl ist z. B. beim Triphenylaminoguanidin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 857; C. **1905**. I. 880) folgender Verlauf der Rk. anzunehmen:

$$\text{(I.)}\ C_6H_5\cdot N:N\cdot C{<}^{NH\cdot C_6H_5}_{N\cdot C_6H_5} + 2HCl = \text{(II.)}\ C_6H_5\cdot \underset{Cl}{N}-\underset{H}{N}\cdot C{<}^{NH\cdot C_6H_5}_{N\cdot C_6H_5},\ HCl;$$

hierauf folgt dann der bei ähnlichen Verbb. schon mehrfach festgestellte Platzwechsel zwischen dem am Stickstoff haftenden Halogen mit dem p-ständigen H-Atom des Phenylrestes. Bei der so gewonnenen Verb. III. wiederholt sich dasselbe Spiel: Addition von HCl u. Umlagerung in die Verb. IV., wobei jetzt das zweite in die C_6H_4-Gruppe einwandernde Chloratom in o-Stellung zum N-Atom tritt. — Daß diese Deutung

des Rk.-Verlaufes zutrifft, ergibt sich auch daraus, daſs es gelang, die Verb. III. aus p-Chlorphenylhydrazin und Carbodiphenylimid, $C(:N \cdot C_6H_5)_2$, darzustellen. —

III.



IV.



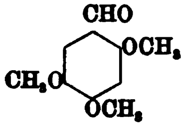
Ähnliche Vorgänge, wie die hier beobachteten, dürften sich, wie schon BAMBERGER vermutete, auch bei der von JACOBSON (Verhandll. Dtsch. Naturforscher u. Ärzte, **1897**. 2. Teil. 1. Hälfte. 94; C. **98**. II. 36) beschriebenen *B. von Tetrachlor-p-aminodiphenylamin aus Azobenzol* + methylalkoh. HCl abspielen. — Auch bei einigen *Azofarbstoffen* war ein analoges Verh. gegen HCl festzustellen, während gewisse *Aminoazofarbstoffe* sich mittels alkoh. HCl unschwer in ihre Komponenten, *Diazoniumsalz* und *Anilin*, zerlegen lieſsen.

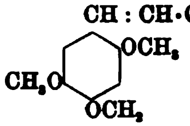
Die dunkelroten Nadeln des *Benzolazophenylaminophenyliminomethans* (I.) lösen sich in w. 20%ig. wss. HCl vollkommen farblos auf; das Prod. ist jedoch besser zu isolieren, wenn man 40 g Azoverb. mit gut 100 ccm kalt gesättigter alkoh. HCl übergieſst u. kurze Zeit auf 40—50° erwärmt; aus der schmutzig braun gewordenen Fl. fallen dann im Verlauf einiger Stunden 48 g *salzsaures p-Chlorphenylaminodiphenylguanidin* (II.) aus. Zu Büscheln verwachsene, fast farblose Säulchen; F. 216°; zll. in A., w. W. — Die *freie Base* $C_{19}H_{17}N_4Cl$ kristallisiert aus Bzl. + PAe. in Prismen; F. 154°; ll. in Bzl., Ä., schwerer in A., fast unl. in Gasolin. — Wird von HgO in A. zu etwa 70% der Theorie zu *p-Chlorbenzolazo-phenylaminophenyliminomethan*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, oxydiert; blutrote Nädelchen; F. 155°; ll. in Ä., Bzl., zl. in A., zwl. in Lg.; Lsg. in konz. H_2SO_4 schmutzig violettrot, später dunkelbraun. — Wird von methylalkoh. HCl glatt in *2,4-Dichlorphenylaminodiphenylguanidin* (IV.) umgewandelt; zu Drusen vereinigte Prismen aus Ä. + PAe.; F. 125°; ll. in Ä., Bzl., schwerer in A.; fast unl. in PAe. — Chlorhydrat, $C_{19}H_{16}N_4Cl_2 \cdot HCl$. Glasglänzende, schief abgeschnittene, flache Stäbe aus Ä. + PAe.; F. 242° unter Zers., nachdem schon gegen 225° Dunkelfärbung eingetreten ist; ll. in w. A., wl. in W. — Die Oxydation mit HgO ergab *o,p-Dichlorbenzolazophenylaminophenyliminomethan*, $C_{19}H_{14}N_4Cl_2$; aus Nädelchen bestehendes, bronzeglänzendes, braunbordeauxrotes Pulver; schm. gegen 130° und zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Monochlorderivat. — Im Gegensatz zum analogen Dichlorbenzolazoacetaldoxim läſst sich in die hier behandelte Dichlorazoverb. nicht noch ein drittes Molekül HCl einführen; die S. verwandelt das Prod. vielmehr in eine schwarze, schmierige M., aus welcher die Chlorhydrate des Anilins, sowie des weiter oben beschriebenen Dichlorphenylaminodiphenylguanidins isoliert werden konnten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1395—1400. 21/4. [3/4.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

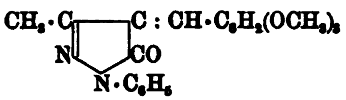
STELZNER.

Rudolf Fabinyi und **Tibor Széki**, *Über einige Kondensationsprodukte des Asarylaldehyds.* Dieser bisher nur durch sein Phenylhydrazon, Azin und Oxim näher charakterisierte Aldehyd (I.) läſst sich nach GATTERMANN und EGGERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 289; C. **99**. I. 608) durch Einw. von HCN + HCl (+ $AlCl_3$) auf Oxyhydrochinontrimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)_3^{1,2,4}$, synthetisieren, bequemer jedoch, falls *Asaron* (II.) zur Verfügung steht, durch Oxydation dieses Phenoläthers gewinnen. Hierbei ändert man die von BUTLEROW und RIZZA (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **19**. 3) gegebene Vorschrift zweckmäſsig wie folgt ab: Man suspendiert 15 g Asaron in einer sd. Lsg. von 40 g $NaHCO_3$ in 600 g W. u. läſst unter ständigem Umrühren innerhalb $^1/_2$ Stunde eine lauwarme Lsg. von 25 g $KMnO_4$ in 400 g W. zutropfen. Aus dem Filtrat vom MnO_2 scheiden sich dann beim Erkalten 50—56% der Theorie Asarylaldehyd direkt rein in hellgelben Nadeln vom

F. 114° ab; die Mutterlauge enthält kleine Mengen *2,4,5-Trimethoxybenzoesäure.* — *Semicarbazon des Asarylaldehyds*, $(CH_3O)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, Nädelchen aus A.; F. 205—206°. — *Asaryliden-β-naphtylamin*, $(CH_3O)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot C_{10}H_7$. Gelbe Blättchen aus A.; F. 134°; ll. in Ä., Bzl. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{19}O_3N\cdot HCl$. Rote, rhombische Kristalle mit blauem Reflex; die wss. Lsg. ist gelb. — *N,N'-Bisasarylidenbenzidin*, $[(CH_3O)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4—]_2$. In A. und Ä. wl., in Bzl. leichter, in Chlf. sll. Nädelchen. — Chlorhydrat, $C_{32}H_{32}O_6N_2\cdot(HCl)_2$. Bordeauxrote, mkr. Nadeln aus verd. HCl. — *3-Methyl-1-phenyl-4-asaryliden-5-pyrazolon* (III.) bildet

I. 

II. 

III. 

sich aus 1-Phenyl-3-methylpyrazolon und Asarylaldehyd in w. A.; orangerote Nadeln; F. 230°; zl. in A., ll. in Bzl., Chlf. — *Asarylidenaceton*, $CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, wurde durch Zutropfen kleiner Mengen 40%ig. NaOH zu einer alkoh., 40—50° w. Asarylaldehydlsg. gewonnen; orangegelbe Blättchen aus A.; F. 173°; wl. in Ä.; ll. in Aceton, Eg. und sd. Bzl.; sll. in Chlf.; Lsg. in konz. H_2SO_4 kirschrot. — Brom färbt die Chlf.-Lsg. grünlichblau, später hellgelb; die mit Brom versetzte CS_2-Lsg. hinterläßt einen gelben, kristallinischen Rückstand, der jedoch durch viel Harz verunreinigt ist. — Auch die entsprechende *Jodverb.* (dunkelbläulichgrüne, metallglänzende, baumwollartige Kristalle, die beim Kochen mit W. in die Komponenten zerfallen) gab keine stimmenden Analysenzahlen. — Mit HCl-Gas lieferte das Asarylidenaceton in absol. A. ein sehr zers. *Oxoniumsalz*, $C_{13}H_{16}O_4\cdot HCl$; bläulichgrüne, ebenfalls baumwollartige Kristalle.

Die aus dem Asarylaldehyd und Methyläthylketon in alkoh.-alkal. Lsg. erhältliche Verb. dürfte auf Grund der Beobachtungen von HARRIES und MÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 966; C. **1902**. I. 870) beim Benzaldehyd ein α-Derivat, also das *Äthylasarylidenmethylketon*, $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, sein; hellgelbe Kristalle aus A.; F. 155°; wl. in Ä., ll. in A., Aceton, Bzl., Eg.; sll. in Chlf.; letztere Lsg. wird durch Brom intensiv rot gefärbt. — Mit Methylpropylketon wurde das *Propylasarylidenmethylketon*, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, gewonnen; gelbe Nädelchen aus A.; F. 87°; sll. in Chlf. — *2,4,5-Trimethoxybenzalbisacetophenon*, $(CH_3O)_3C_6H_2\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$, durch 1/4-stünd. Erwärmen von Asarylaldehyd u. Acetophenon in A. + 40%ig. NaOH auf 60—65° dargestellt; Nädelchen aus A.; F. 110—120°. — *Oxim*, $C_{26}H_{28}O_5N_2$. In sd. A. oder Eg. ll. Nadeln; F. 167—168°. — Die DOEBNERsche Rk. zeigt der Asarylaldehyd ebenfalls, denn beim 1-stünd. Kochen mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin ging er in *2,4,5-Trimethoxyphenyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{10}H_6<\begin{matrix}C(COOH)=CH\\N=\!=\!=C\cdot C_6H_2(OCH_3)_3\end{matrix}$, über; gelbe, verfilzte Nadeln; F. 258°; unl. in den gebräuchlichen Solvenzien. — Mit Benzylcyanid in alkoh.-alkal. Lsg. kondensierte sich der Aldehyd zum *α-Phenyl-2,4,5-trimethoxyzimtsäurenitril*, $(CH_3O)_3C_6H_2\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$; gelblichgrüne Nadeln aus Eg. oder A.; F. 147—148°; ließ sich nicht zur entsprechenden S. verseifen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1211—18. 21/4. [14/3.] Chem. Lab. d. Kgl. F.-J.-Univ. Kolozsvár.)

STELZNER.

Rudolf Fabinyi und **Tibor Széki**, *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Asarylaldehyd.* Diese Rk. verläuft nicht in normaler Weise, denn man erhält — selbst bei vorsichtiger Leitung der ersten Umsetzung, wie auch der Spaltung der entstehenden Magnesiumderivate — an Stelle der zu erwartenden sekundären Alkohole wasserärmere Prodd. Letztere stellen meist die entsprechen-

den Äther dar; sobald aber in diesen Äthern das typische Sauerstoffatom mit einer Methylengruppe verbunden ist, tritt noch ein zweites Mol. H_2O aus, und es resultiert ein ungesättigter Kohlenwasserstoff:

$$(CH_3O)_3C_6H_2\cdot CHO + R\cdot MgJ = (CH_3O)_3C_6H_2\cdot CH(O\cdot MgJ)\cdot R$$

$$2(CH_3O)_3C_6H_2\cdot CH(O\cdot MgJ)\cdot R + H_2O = [(CH_3O)_3C_6H_2\cdot CH(R)]_2O + 2Mg(OH)\cdot J$$

$$\begin{matrix}(CH_3O)_3C_6H_2\cdot CH-CH_2\cdot CH_3 \\ >O \\ (CH_3O)_3C_6H_2\cdot CH-CH_2\cdot CH_3\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}(CH_3O)_3C_6H_2\cdot C=CH\cdot CH_3 \\ | \\ (CH_3O)_3C_6H_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}.$$

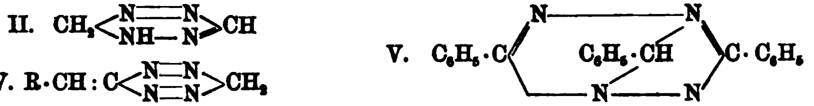
Fügt man eine Lsg. von *Asarylaldehyd* in Ä. + Bzl. langsam und unter Kühlung zu einer *Phenylmagnesiumjodidlsg.* hinzu, so scheidet sich ein gelber Nd. aus, der mit Eis und verd. H_2SO_4 zerlegt werden mufs; Ä. extrahiert dann ein dunkelgelbes, mit Kristallen durchsetztes Prod., welchem die harzigen Anteile durch Lösen in A. entzogen werden können. Aus Bzl. + etwas Lg. erhält man den *symm. Bisphenyl-bis-2,4,5-trimethoxyphenyldimethyläther*, $C_{32}H_{34}O_7$, in Nadeln oder Blättchen vom F. 210°; swl. in sd. A.; ll. in h. Bzl., Chlf., Eg.; Lsg. in konz. H_2SO_4 rot; die ebenfalls rote Lsg. in starker HCl färbt sich innerhalb 24 Stdn. blau. — Mit *Methylmagnesiumjodid* wurde analog der *α,α'-Bis-2,4,5-trimethoxyphenyldiäthyläther*, $C_{22}H_{30}O_7$, erhalten; die Ausbeute war jedoch stets gering, und manchmal blieb die erwartete Verb. auch ganz aus. Kristalle aus A.; F. 111,5°. — Bei der Umsetzung mit *Äthylmagnesiumjodid* ergab der Asarylaldehyd ein dickflüssiges, gelbes Öl, aus welchem sich beim Behandeln mit A. Kriställchen abschieden, die sich als *3,4-Bis-o,p,m'-trimethoxyphenyl-2-hexen*, $C_{24}H_{32}O_6$, erwiesen. Blättchen aus A.; F. 96°; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelblichrot; die ebenfalls rote Lsg. in starker HCl verändert beim Stehen ihre Nuance nicht. — *Dibromid*, $C_{24}H_{32}O_6Br_2$, in CS_2 dargestellt; Nädelchen aus Bzl. + wenig Lg.; schm. bei 104—106° und färbt sich nach einiger Zeit grau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1218—22. 21/4. [14/3.] Chem. Lab. d. Kgl. F.-J.-Univ. Kolozsvár.) STELZNER.

S. Ruhemann, *Über das Tetrazolin (Herrn Stollé zur Antwort)*. Den Ausführungen STOLLÉs (S. 1174) über die *Konstitution der Kondensationsprodd. des Tetrazolins mit Aldehyden* kann Vf. nicht beipflichten. Er erinnert daran, dafs aus *Tetrazolin und Methyljodid* zwei verschiedene Körper: das farblose Jodid, $C_3H_7N_4J$, und das dunkelblaue Perjodid, $C_3H_7N_4J_3$, erhalten werden, von welchen ersteres durch Anlagern von Jod in letzteres überzuführen ist und bei der Einw. von Luft auf seine alkal. Lsg. eine violette Substanz liefert, während Tetrazolin eine solche Rk. nicht zeigt. — Die von RUHEMANN und MERRIMAN (S. 243. 473) behufs Erklärung dieser Erscheinung gemachte Annahme, dafs der Körper $C_3H_7N_4J$ seine Entstehung einer Isomerisation im Sinne der Formeln I. ⟶ II. verdankt, findet eine weitere Stütze darin, dafs Tetrazolin sich gegen Pt-Chlorid wie eine tautomere Verb. verhält, sowie in der Beobachtung, dafs *C,C'-Dialkyltetrazoline*, bei welchen eine analoge Umlagerung nicht möglich ist, mit Alkyljodiden u. Aldehyden anders

I. $CH{<}\begin{matrix}N-NH\\NH-N\end{matrix}{>}CH$ III. $CH_3\cdot C{<}\begin{matrix}N-NH\\NH-N\end{matrix}{>}C\cdot CH_3$

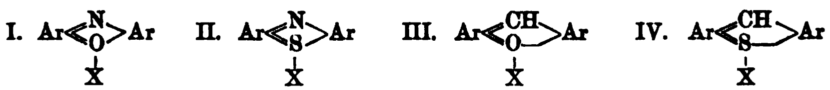
reagieren, als die Stammbase. — So vereinigt sich das *C,C'-Dimethyltetrazolin* (III.) mit CH_3J zwar zu einem farblosen *Jodid*, das zugehörige *Perjodid* ist jedoch nicht blau, sondern braun gefärbt, und die alkal. Lsg. des Jodids wird an der Luft nicht violett. — Mit *Benzaldehyd* in alkoh., mit Piperidin versetzter Fl. liefert das Dimethyltetrazolin nur kleine Mengen eines in A. sll. Kondensationsprod.; mit *Salicylaldehyd* bilden sich jedoch leicht viel weniger l. Blättchen einer Verb., die im Verhalten durchaus von dem auf gleichem Wege aus Tetrazolin gewonnenen Kör-

per abweicht. Die neue Substanz hat die Zus. $C_{11}H_{12}ON_4 + H_2O$; sie gibt dieses Mol. W. erst bei 100° ab, wird von k. verd. HCl nur schwer aufgenommen und liefert mit Pt-Chlorid keine Fällung. Die Aldehydderivate aus Tetrazolin sind dagegen in verd. HCl ll. und geben mit $PtCl_4$ gelbe unl. Pt-Salze. — Die aus *Bisdiazomethan und Aldehyden* bei Ggw. von Piperidin erhältlichen Derivate der Formel IV. werden, wie die Tetrazolinabkömmlinge, schon von sd. W. hydrolysiert;

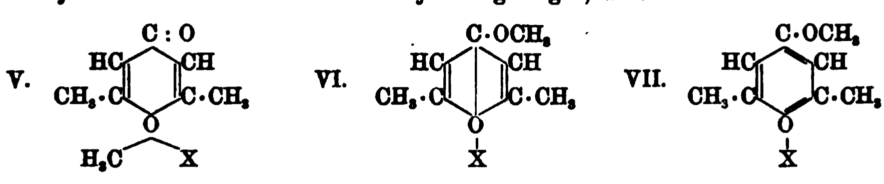


ihre Lsgg. in verd. HCl werden aber von $PtCl_4$ nicht gefällt. — Vf. zweifelt zwar nicht daran, daſs die Aldehydderivate der *C,C'*-Dialkyltetrazoline die von STOLLÉ angenommene Formel (z. B. V.) haben, bestreitet aber auf Grund der mitgeteilten Tatsachen die Zulässigkeit eines Rückschlusses auf analoge Konstitution der entsprechenden Tetrazolinderivate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1228—31. 21/4. [16/3.] Cambridge. GONVILLE and CAJUS-College.) STELZNER.

F. Kehrmann u. A. Duttenhöfer, *Über das Jodmethylat des Dimethylpyrons.* Für die Theorie der salzartigen Verbb. mit 4-wertigem Sauerstoff oder Schwefel war es von besonderem Interesse, die Frage nach der Existenzmöglichkeit eigentlicher tertiärer Oxonium- und Thioniumsalze definitiv zu entscheiden. Von hierfür in Betracht kommenden Derivaten waren bisher nur die Azoxonium- (I.) u. Azthioniumverbb. (II.) von KEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1623. 4170; C. **1901**. II. 133; **1902**. I. 253), sowie die Carboxonium- (III.) und Carbothioniumverbb. (IV.) WERNERS (Ber.



Dtsch. chem. Ges. **34**. 3300; C. **1901**. II. 1166) bekannt; in diesen ist das tetravalente O-, besw. S-Atom aber nur mit zwei verschiedenen C-Atomen in direkter Bindung. Substanzen, in welchem der mit drei Valenzen an drei verschiedenen Kohlenstoffatomen haftende S, besw. O nur noch das Säureradikal bindet, waren — abgesehen von den Sulfoniumsalzen, denen Vff. vor kurzem (S. 462) die Jodalkylate aromatischer Sulfide angereiht haben — nur wenig bekannt; durch *Anlagerung von Dimethylsulfat an Dimethylpyron* und Umsetzen des so entstandenen Methylsulfatmethylats mit KJ etc. ist es nunmehr jedoch gelungen, wirkliche tertiäre Oxonium-



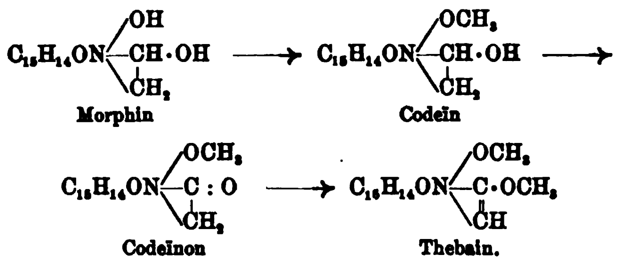
salze zu gewinnen, denen Formel V. (nicht unwahrscheinlich sind allerdings auch die Formeln VI. und VII.; besgl. einiger weiterer Symbole vgl. das Original).

Überläſst man ein Gemisch molekularer Mengen Dimethylpyron und Dimethylsulfat etwa 4 Wochen sich selbst, so ist eine honiggelbe, dicke, grünlich fluoreszierende M. entstanden, die durch Lösen in wenig W. und Sättigen mit KJ in *Dimethylpyronjodmethylat*, $C_8H_{11}O_2J$, übergeführt werden kann. Gelbliche Blättchen; sll. in k. W., schwerer in k. A., unl. in Ä.; die wss. Lsg. schmeckt salzig u. bitter, aber nicht sauer; sie rötet Lakmus auch nur schwach. — Wird das Salz in

Lsgg. erwärmt, so spaltet es langsam CH_3J ab; für sich rasch über 100° erhitzt, zerfällt das tertiäre Jodid ziemlich glatt in Dimethylpyron und Methyljodid. Es zeigt also ein ähnliches Verhalten wie nach DECKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1144; C. **1905**. I. 1166) die Jodalkylate stark negativ substituierter Chinoline. — Mit Na_2PtCl_6 liefert die konz. wss. Lsg. das Pt-Salz, $(C_8H_{11}O_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$, das von beigemischtem Dimethylpyronchloroplatinat durch Waschen mit Eiswasser u. wenig A. befreit werden kann; orange Blätter; F. 158° unter Gasentw. (CH_3Cl?); wl. in k. W., A.; unl. in Ä.; bei kurzem Kochen der Lsgg. zerfällt es partiell unter B. von Dimethylpyronchloroplatinat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1299—1304. 21/4. [18/3.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

L. Spiegel, *Die Fortschritte der Alkaloidchemie seit Beginn des Jahrhunderts.* Die sorgfältige Durchforschung der Pflanzensäfte hat nicht nur mannigfache neue Alkaloidpflanzen kennen gelehrt, sondern auch aus altbekannten Materialien neue Pflanzenbasen hervorgehen lassen. Ältere Anschauungen, besonders auf dem Gebiete der Morphiumbasen, mufsten aufgegeben werden, die Charakterisierung vieler Alkaloide durch Farbenrkk. und das Studium der physiologischen Wirkung haben bedeutsame Fortschritte zu verzeichnen. Einzelheiten über Pyridin, Chinolin, Allgemeines und Spezielles über Alkaloide s. im Original. Hervorgehoben seien die Auffindung der Alkaloide Nikoteïn, Nikotellin und Nikotimin neben Nikotin im Tabak durch PICTET u. ROTSCHY, die Unterss. über die Konstitution von Morphin, Codeïn u. Thebain von KNORR, PSCHORR u. FREUND, die Synthese von Atropin durch WILLSTÄTTER u. die Aufklärung des Pilocarpins durch JOWETT u. PINNER. (Biochem. Centr.-Bl. **5**. 97—104. 149—66. April. Berlin.) BLOCH.

Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins. VII. Mitteilung* (*mit* **Heinrich Hörlein**): *Überführung des Thebains in Codeïnon und Codeïn.* Das *Codeïnon*, welches nach ACH u. KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3067; C. **1903**. II. 952) aus Codeïn durch Oxydation erhältlich und durch Reduktion wieder darin überführbar ist, nimmt eine Mittelstellung zwischen *Codeïn* und *Thebain* ein; letzteres stellt nach KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3074; C. **1903**. II. 953) den Methyläther der Enolform des Codeïnons dar:



Das Methoxyl des Thebains in Stellung 6 des Phenanthrenkerns wird aufserordentlich leicht, z. B. beim Aufkochen mit verd. SS., zu Hydroxyl verseift; diese für einen Phenoläther ungewöhnliche Erscheinung erklärt sich durch das Vorhandensein der Atomgruppierung $>C{=}C(R){-}O{-}Alk$, welche sich in den aliphatischen Vinyläthern wiederfindet, die bekanntlich ebenfalls rasch zu Alkoholen + Aldehyden hydrolysierbar sind. — Vf. schlägt für ungesättigte Äther mit obiger Gruppe die Bezeichnung *Enoläther* vor, da sie als Äther der Enolformen von Aldehyden und Ketonen aufgefafst werden können; das *Thebain* wäre demnach als *Codeïnonenolmethyläther* anzusprechen. — Diese leichte Spaltbarkeit findet sich

übrigens auch bei den basischen Enoläthern wieder; so wird der *Vinyläther des Dimethyläthanolamins* (KNORR, MATTHES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 736; C. **99**. I. 986) durch SS. spielend leicht in *Dimethyläthanolamin* u. *Acetaldehyd* gespalten:

$$\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH:CH_2 + H_2O = \begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH +$$
$$HO\cdot CH:CH_2 \longrightarrow OHC\cdot CH_3.$$

Aus den Arbeiten KNORRs über die Beziehungen des Codeïnons zum Thebain ergibt sich, daſs bei der Umwandlung des Thebains in Thebenin u. Morphothebain zunächst Verseifung zum Codeïnon eintritt, aus welchem dann sekundär Thebenin und Morphothebain entstehen. Es war deshalb zu versuchen, das Thebain in Codeïnon u. umgekehrt Codeïnon in Thebain umzuwandeln. Die Lösung letzterer Aufgabe gelang bisher nicht, dagegen konnte Thebain leicht durch saure Verseifung in Codeïnon übergeführt werden. Am besten kocht man je 3 g *Thebain* mit 30 ccm *n*. H_2SO_4 nur 6—7 Min., kühlt rasch mit Eis ab, gieſst in 50 ccm 10%ig. NaOH ein und schüttelt mit 100 ccm Ä. aus. Man erhält so 0,15—0,2 g *Codeïnon*, das noch mit unverändertem Thebain verunreinigt ist. Da dieses wegen seiner Schwerlöslichkeit durch Umkristallisieren nicht gut zu entfernen ist, identifiziert man das Keton durch Umwandlung in *Codeïnonoxim*; rechteckige Blättchen der Zus. $C_{18}H_{20}O_3N_2 + C_2H_5\cdot OH$ aus A., die, rasch erhitzt, den A. bei 140—160° unter Aufschäumen abgeben und dann bei 212° schm. — Das Thebain läſst sich auch durch ca. 20-tägige Einw. k. *n*. H_2SO_4 verseifen, doch ist das Prod. alsdann stärker mit unverändertem Ausgangsmaterial verunreinigt als in ersterem Fall. — Die Ausbeute ist immer eine geringe, da das sich bildende Codeïnon durch SS. rasch weiter verändert wird, wobei *Thebenin* und andere, noch nicht genau bekannte, alkalil. Phenolbasen entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1409—14. 21/4. [26/3.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ludwig Knorr und **Wilhelm Schneider**, *Über den Abbau des Oxycodeïns durch erschöpfende Methylierung.* Bei der Oxydation des Codeïns entstehen nach ACH und KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3067; C. **1903**. II. 952) *Oxycodeïn*, $C_{18}H_{21}O_4N$, u. Codeïnon, $C_{18}H_{19}O_3N$; während letzteres in seinem ganzen Verhalten dem Thebain nahesteht (vergl. auch das vorangehende Ref.) ist das Oxycodeïn ein vollkommenes Analogon des Codeïns. Hierdurch wird von neuem bestätigt, daſs für den chemischen Charakter der „Morphiumalkaloide" die Hydrierungsstufe des reduzierten Teiles, an welchem der stickstoffhaltige Seitenring haftet, in erster Linie maſsgebend ist. — Das Oxycodeïn ist gegen Acetanhydrid sehr beständig; selbst bei 180° wird es von diesem Mittel im wesentlichen acetyliert und nur zum geringen Teil zers. — Bei der Methylierung bildet es ein Jodmethylat, das beim Kochen mit NaOH in Oxymethylmorphimethin übergeht, welches ähnlich dem α-Methylmorphimethin durch sd. Acetanhydrid zerlegt wird. Als N-haltiges Spaltstück tritt auch hier Dimethyläthanolamin auf; daneben entsteht ein Methyldiacetyltrioxyphenanthren. Das letzterem zu Grunde liegende Trioxyphenanthren steht zum Morphol noch in gleicher Beziehung wie das Oxycodeïn zum Codeïn, enthält also offenbar noch die OH-Gruppe, die bei der Oxydation des Codeïns in dieses eingeführt wurde. Dementsprechend ist die Verb. verschieden vom 3-Methoxy-4,5-diacetoxyphenanthren aus Codeïnon. — Leider sind die Ausbeuten beim Abbau des Oxycodeïns noch schlechter als beim Codeïn; auch die Menge des aus Codeïnsulfat zu erzielenden Oxycodeïns lieſs sich nicht über 10% steigern. Das Trioxyphenanthren aus Oxycodeïn konnte deshalb noch nicht näher untersucht werden. Vermutlich ist das in das Codeïn leicht einführbare Hydroxyl im reduzierten Teile des Alkaloids tertiär gebunden, haftet also wahrscheinlich an derselben Stelle des

hydrierten Phenanthrenkernes, wo auch der N-haltige Seitenring angefügt ist. — Vff. sind mit Verss. beschäftigt, das 3,4,8- und 3,4,9-Trioxyphenanthren nach der Methode PSCHORRS synthetisch darzustellen.

Zur *Charakterisierung des Oxycodeïns* wurden noch einige Salze dargestellt: Pikrat, $C_{24}H_{24}O_{11}N_4$. Büschelförmig angeordnete Prismen, die unter Sintern bei ca. 166° schm. — Pikrolonat, $C_{28}H_{29}O_9N_5$, fällt aus A. in öligen Tröpfchen aus, die sich bald in kugelförmige Aggregate winziger Kriställchen verwandeln; sintert gegen 170° u. zers. sich bei etwa 176° völlig. — *Oxycodeïnjodmethylat*, $C_{19}H_{24}O_4NJ$, enthält, nach ACH u. KNORR in äthylalkoh. Lsg. dargestellt, $^1/_2$ Mol. A.; in quantitativer Menge gewinnt man es durch mehrstündiges Kochen der Komponenten in Methylalkohol; Kristalle der Zus. $C_{19}H_{24}O_4NJ + CH_3 \cdot OH$; zers. sich zwischen 240 bis 250°. — Bei kurzem Kochen mit NaOH scheidet sich die entstehende *Methinbase* als dickes, in Ä. l. Öl ab; bei langsamem Verdunsten der äther. Lsg. erhält man sie in Nadeln, die bei 50—60° 1 Mol. Kristalläther verlieren u. in einen zähen, in A., Essigester, Chlf. ll., in W. zl. Sirup übergehen, dessen wss. Lsg. Lakmus bläut; unterscheidet sich vom Oxycodeïn, wie auch von den 4 Methylmorphimethinen charakteristisch durch das Verhalten gegen konz. H_2SO_4: die Lsg. ist in der Kälte gelb, wird bei gelindem Erwärmen himbeerrot und gegen 60° farblos. — Chlorhydrat, $C_{19}H_{23}O_4N \cdot HCl$. Nadeln aus A., die beim Trocknen Kristallalkohol abgeben und dann unscharf gegen 246° schm. — Pikrat, $C_{25}H_{26}O_{11}N_4$. Derbe, meist konzentrisch gruppierte Prismen aus W.; F. 211°. — Pikrolonat, $C_{29}H_{31}O_9N_5$. Aggregate verfilzter Kriställchen aus verd. A.; sintert oberhalb 140°, ohne einen scharfen F. zu zeigen. — Bei der Einw. von alkoh. KOH auf das Oxymethylmorphimethin hofften Vff., eine isomere, dem β-Methylmorphimethin analoge Base zu erhalten; als sie jedoch mit alkoh. KOH im Rohr auf 100° erwärmten, bildete sich eine unscharf bei etwa 130° schm. Base, die sich in konz. H_2SO_4 mit violettroter, beim Verdünnen mit W. blauviolett, dann grün werdender Farbe l. und ein sich bei ca. 300° zers. Jodmethylat lieferte. Hiernach scheint es, als ob *β-Methylmorphimethin* selbst vorliegt. — Beim Erwärmen des *Oxymethylmorphimethins* mit Acetanhydrid wurde ein *Diacetylderivat*, $C_{23}H_{27}O_6N$, erhalten; radial gruppierte Prismen aus Ä.; schm. unscharf gegen 81°; verhält sich gegen konz. H_2SO_4 wie das Ausgangsmaterial; bildet ein gut kristallisierendes, sich bei 260° zers. *Jodmethylat*. — *Oxymethylmorphimethinjodmethylat*, $C_{20}H_{26}O_4NJ + 1^1/_4H_2O$. Nadeln aus W.; zers. sich (nach dem Trocknen) gegen 260° unter voraufgehendem Sintern. — Die *Spaltung des Oxymethylmorphimethins durch Essigsäureanhydrid* vollzieht sich relativ am glattesten bei 24-stdg. Kochen des Gemisches, doch zerfallen auch hierbei nur etwa 10% der Base in dem erwarteten Sinne, während der Rest verharzt. Als basisches Spaltstück konnte das schon bekannte *Dimethyläthanolamin*, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, als N-freier Rest ein *Methoxydiacetoxyphenanthren*, $CH_3O \cdot C_{14}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$, isoliert werden. Flimmernde Nädelchen aus A.; F. 201°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1414—20. 21/4. [26/3.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ludwig Knorr und **Paul Roth**, *Synthese und Abbau eines dem N-Dimethylpiperazindichlormethylat kernhomologen Achtringes.* Aus früheren Arbeiten von KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3507; **38**. 3136; C. **1904**. II. 1322; **1905**. II. 1356) ist bekannt, daſs β-Chloräthyldimethylamin und N-β-Chloräthylpiperidin durch Polymerisation relativ leicht in quartäre Piperazinsalze übergehen; die folgenden Verss. zeigen, daſs auch γ-chlorsubstituierten Basen ein ähnliches Verhalten eigen ist. — Das zunächst untersuchte *γ-Chlorpropyldimethylamin* (I.) ist allerdings nicht unwesentlich beständiger als das entsprechende β-Derivat; die destillierte Base bleibt wochenlang klar, hat sich aber nach mehreren Monaten in eine harte Kristallmasse verwandelt; die wss. Lsg. erleidet die gleiche Polymerisation bei Zimmertemperatur

etwa innerhalb eines Monats, bei 100° im Laufe eines Tages und bei 150° schon innerhalb 15 Stunden:

$$\text{(I.)}\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}N\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl\\ +\\ Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\diagup\end{matrix}N{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = \text{(II.)}\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}\underset{Cl}{N}{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}{>}\underset{Cl}{N}{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Das so entstandene diquartäre Salz ist ein Homologes des HOWARD-MARCKWALD-schen *Bistrimethylendiimins;* seine Konstitution ergibt sich aus dem Verlauf der Spaltung mit KOH:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}\underset{Cl}{N}{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}{>}\underset{Cl}{N}{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix}\begin{matrix}\text{(III.)}\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}N\diagup\begin{matrix}CH_2\cdot CH{:}CH_2\\CH_2{:}CH\cdot CH_2\end{matrix}\diagup N{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\ \text{(IV.)}\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}N\diagup\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \text{(V.)}\ CH_2{:}C{:}CH_2\end{matrix}\diagdown N{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

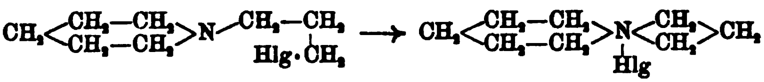
bei welcher Dimethylallylamin (III.), *N*-Tetramethyltrimethylendiamin (IV.) u. eine stickstofffreie ätherartige Verb. der Zus. $C_6H_{10}O$ auftreten. Letztere ist als Isoallyläther (VI.) aufzufassen, der sich durch Anlagerung von W. an primär entstandenes *symm. Allylen* (V.) gebildet hat:

$$2\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}{>}C + H_2O = \text{(VI.)}\ \begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}{>}C\cdot O\cdot C{<}\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}.$$

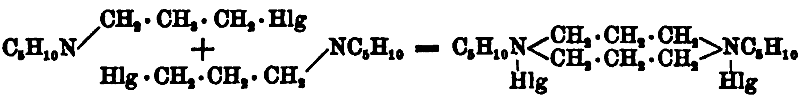
Aus Trimethylenbromid und Na-Phenolat nach LOHMANN dargestellter Brompropylphenyläther, $Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$, geht bei 4-stünd. Erhitzen mit 33%ig. wss. Dimethylaminlsg. in A. auf 150° in *γ-Dimethylaminopropylphenyläther*, $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$, über; schwach ammoniakalisch riechendes Öl; Kp_{756}. 249 bis 250°; ll. in A., Ä., wl. in W. — Pikrat, $C_{11}H_{17}ON\cdot C_6H_3O_7N_3$. Rhombische Nadeln und Blättchen; F. 118—119°; wl. in k. W. — Bei 5-stünd. Erhitzen mit der 5-fachen Menge konz. HCl auf 170—180° wird der Äther in Phenol und *Dimethyl-γ-chlorpropylamin*, $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl$, gespalten, wobei die Ausbeute etwa 50% der Theorie beträgt. Beim Eindampfen der erhaltenen Lsg. verflüchtigt sich das Phenol, und das Chlorhydrat der neuen Base hinterbleibt als hygroskopischer, nur schlecht kristallisierender Sirup. — Au-Salz, $C_5H_{12}NCl\cdot HAuCl_4$. Monokline Blättchen; F. 150°; ll. in h. W. — Pikrat, $C_5H_{12}NCl\cdot C_6H_3O_7N_3$. Monokline Säulen aus W. oder 90%ig. A.; F. 110°. — Die freie Base ist ein stark ammoniakalisch riechendes Öl; Kp_{765}. 134—135°; ll. in A., Ä.; l. in etwa 12 Tln. W. — Das Halogenatom dieses Amins läßt sich unschwer durch andere Reste ersetzen; so konnten durch Erhitzen mit Na-Äthylatlsg. 75% der Theorie an *γ-Dimethylaminopropyläthyläther*, $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$, gewonnen werden. Ammoniakalisch riechendes, in W., A. und Ä. ll. Öl; Kp_{749}. 144°. — Au-Salz, $C_7H_{17}ON\cdot HAuCl_4$. Rhombische Nadeln und Blättchen; F. 70—71°. — Das durch Polymerisation erhaltene *N-Dimethylbistrimethylendiimindichlormethylat* (II.) hinterbleibt beim Eindampfen der wss. Lsg. als hygroskopische, in W. ll., in A. unl. M.; es läßt sich aus wss. Lsg. durch Alkali fällen. — Das Aurat, $C_{10}H_{24}N_2Cl_2\cdot 2AuCl_3$, und das Platinat, $C_{10}H_{24}N_2Cl_2\cdot PtCl_4$, sind in W. unl.; ersteres schm. bei 247—248° unter Zers., letzteres zerfällt nach vorhergehender Schwärzung bei 275—276° unter stürmischer Gasentw. — Die Zerlegung des diquartären Chlorids wurde durch Erhitzen des bei 150° getrockneten Salzes mit KOH (1 : 1) erreicht. Das bei der Dest. mit Wasserdampf aufgefangene Kondensat verbrauchte bis zur Neutralisation 90% der theoretischen Menge *n.* HCl; das aufschwimmende, neutral reagierende Öl erwies sich als *Diisoallyläther* (VI.); die bei 130—135° übergehende Hauptfraktion dieses Körpers entfärbte $KMnO_4$ in saurer und alkal. Lsg., ebenso Bromwasser und in Chlf. gel. Brom; mit ammoniakal. Ag-Lsg. oder Kupferchlorür reagierte der Äther

nicht; auffallend ist seine im Vergleich zu anderen ungesättigten Äthern (vgl. S. 1662) relativ grofse Beständigkeit gegen SS. — Unter den basischen Spaltprodd. befand sich eine sehr flüchtige Base, wahrscheinlich *Dimethylamin;* dann gingen in etwa gleicher Menge 2 Fraktionen bei 60—70°, bezw. 144—149° über. Die erstere bestand aus *Dimethylallylamin* (III.); stark ammoniakalisch riechendes, mit W., A. und Ä. in jedem Verhältnis mischbares Öl; Kp_{743}. 64°; wurde auch aus Allyljodid und Dimethylamin bei 150° synthetisiert. — Pikrat, $C_5H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Monokline Tafeln; F. 95°; l. in ca. 110 Tln. k. W., viel leichter l. in sd. W. — Der höher sd. Anteil der Basen war *N-Tetramethyltrimethylendiamin* (IV.), da die gleiche Base auch aus Trimethylenbromid und alkoh. Dimethylamin bei 150° dargestellt werden konnte. Stark ammoniakalisch riechende, mit W., A. und Ä. mischbare Fl. — Pikrat, $C_7H_{18}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Rhombische Säulchen; F. 205°; l. in etwa 1000 Tln. k. W. — Pt-Salz, $C_7H_{18}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Rhombische Säulen aus 50%ig. A.; zers. sich bei 246—247°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1420—29. 21/4. [26/3.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

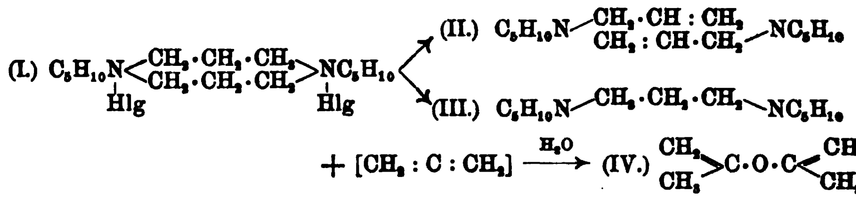
Heinrich Hörlein und **Rudolf Kneisel**, *Polymerisation des γ-Chlorpropylpiperidins zu einem Achtring.* Die Umwandlung, welche *N-γ-Halogenpropylpiperidine* unter dem Einflufs der Wärme erleiden, haben GABRIEL u. STELZNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2388; C. **96**. II. 1051) als eine Isomerisation:



aufgefafst, während Vff. die Ansicht vertreten, dafs es sich um eine Polymerisation zu einem Achtring:



handelt, da die sich bildenden quartären Salze das gleiche Verhalten zeigen, wie die von KNORR u. ROTH (vgl. das voranstehende Ref.) aus γ-Chlorpropyldimethylamin gewonnenen Prodd. Der Zerfall unter dem Einflufs von Alkali vollzieht sich hier nach dem Schema:



unter B. von *N*-Allylpiperidin (II.), Trimethylendipiperidin (III.) u. Diisoallyläther (IV.) Die Rückverwandlung der quartären Salze in die N-γ-Halogenpiperidine haben GABRIEL u. STELZNER sowohl mit HBr als auch mit HCl durch Eindampfen erreicht, während Vff. nur bei Anwendung ersterer S. den gleichen Erfolg erzielen konnten. — Auch die von GABRIEL und STELZNER geäufserte Vermutung, dafs ihr durch Erhitzen von γ-Piperidinopropylphenyläther mit HBr gewonnenes *N-γ*-Brompropylpiperidin mit dem von LAUN durch Erhitzen von „Piperonylalkinhydrobromid" dargestellten u. lediglich durch die Kristallform charakterisierten Bromid der gleichen Zus. identisch sein könnte, ist irrtümlich: die beiden Salze müssen isomer sein, da LAUN bei seinen Verss. von dem aus Propylenglykolchlorhydrin, $Cl \cdot CH_2 \cdot$

$CH(OH)\cdot CH_3$, + Piperidin erhältlichen *β*-Oxypropylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, ausgegangen ist.

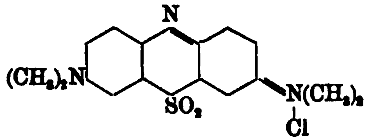
Bei 5-stdg. Erhitzen von 10 g *γ-Piperidinopropylphenyläther*, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$, mit 50 ccm konz. HCl auf 150° entsteht salzsaures *γ*-Chlorpropylpiperidin, $C_8H_{16}NCl\cdot HCl$, neben beim Eindampfen des Prod. sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigendem Phenol. Rechteckige Blättchen aus Aceton + wenig A.; sintert bei 215—216° und schäumt gegen 230° auf; sublimiert bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade in verfilzten, stark doppeltbrechenden Nädelchen vom gleichen F. — Au-Salz, $C_8H_{16}NCl\cdot HAuCl_4$. Unscharf gegen 100° schm. Kristalle. — Das aus dem Chlorhydrat durch NaOH abgeschiedene ölige *γ-Chlorpropylpiperidin* (Kp_{741}. 210°) wandelt sich beim Aufbewahren, rascher durch Kochen in wss.-alkoh. Lsg., bis die alkal. Rk. der Fl. (nahezu) verschwunden ist, in das äufserst hygroskopische *Bistrimethylendipiperidyliumdichlorid* (I.) um. — Pikrat. F. 241°. — Au-Salz. F. 222—223°; fast unl. in W. — Pt-Salz. F. 206°. — Als 16 g des diquartären Chlorids mit 100 ccm 50%ig. KOH destilliert wurden, ging mit den Wasserdämpfen ein Öl über, das sich zum gröfsten Teil in verd. HCl l.; durch zeitweiligen Zusatz von W. wurde die Konzentration der Kalilauge auf annähernd 60—70% erhalten u. so lange weiter destilliert, bis nahezu die theoretische Menge von Basen übergetrieben war. — Das auf dem salzsauer gemachten Destillat schwimmende Öl erwies sich als der im voranstehenden Ref. beschriebene *Diisoallyläther* (IV.); beim Fraktionieren der erhaltenen Basen gingen zunächst etwa 10% *Piperidin* über, das durch Umwandlung in das Benzolsulfonylderivat, $C_5H_{10}N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$, entfernt wurde. — Die bis 160° sd. Anteile enthielten dann noch *N-Allylpiperidin* (II.) vom Kp_{749}. 155—156°. — Aus den hochsd. Fraktionen konnte in etwa gleicher Menge *Trimethylendipiperidin* (III.) isoliert werden; Kp_{755}. 285—286°. — Aurat, $C_{13}H_{26}N_2\cdot 2HAuCl_4$. Flächenreiche, stark doppeltbrechende Säulen, die leicht etwas Au abscheiden; F. 202—203°; swl. — Pikrat, $C_{13}H_{26}N_2\cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Das bei 215—220° unter Zers. schm. Salz ist in W. (ca. 1 : 1500) und A. (etwa 1 : 3000) äufserst wl. u. eignet sich deshalb besonders zur Trennung der letzten Reste dieser Base von den niedriger sd. Anteilen des Gemisches. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1429—35. 21/4. [26/3.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

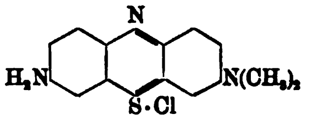
A. Hantzsch, *Zur Konstitution der Thionin- und Azoxinfarbstoffe.* Vf. erkennt an, dafs in der gleichbetitelten Abhandlung von KEHRMANN (s. S. 1258) Tatsachen mitgeteilt werden, durch welche der Abstand zwischen chinoiden Thioniumsalzen und chinoiden Ammoniumsalzen verringert wird. Dennoch bleiben für die Farbstoffe der Methylenblau- und Meldolablaugruppe die chinoiden Ammoniumformeln vorzuziehen; denn man kennt zwar echte, chinoide Ammoniumsalze u. freie Ammoniumbasen vom Verhalten der Methylenblausalze und der Methylenblaubase, aber man kennt auch jetzt noch keine unzweifelhaft chinoiden Thioniumsalze und Thioniumbasen von demselben Verhalten. In Übereinstimmung mit KEHRMANN ist Vf. in der Annahme, dafs gewisse Farbstoffe dem Oxonium- und Thioniumtypus, andere dem Ammoniumtypus entsprechen dürften, entsprechend der Anschauung des Vfs., dafs das negative Redikal stets an der positivsten Stelle des Moleküls fixiert wird.

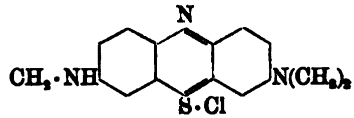
KEHRMANNs Angaben über die Leichtlöslichkeit von Anilinophenazthioniumchlorid beziehen sich auf salzsäurehaltiges Wasser; somit behält die Angabe des Vf., wonach der Körper in reinem W. wl. ist, ihre Richtigkeit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1365—66. 21/4. [26/3.].) PRAGER.

F. Kehrmann, *Über Methylenazur.* (Gemeinsam mit **A. Duttenhöfer** bearbeitet.) Das *Methylenazur* bildet sich, wie BERNTHSEN (LIEBIGs Ann. **230**. 169)

gefunden hat, aus Methylenblaubase durch gleichzeitige Einwirkung von Ätzalkalien und Luft oder durch Behandeln mit Silberoxyd. Als wahrscheinlicher Ausdruck der Konstitution des Methylenazurs wurde bisher die Formel I. angesehen. Vf. hat nun gefunden, daſs die Konstitution des Farbstoffs eine ganz andere ist. Die Wrkg. der Oxydationsmittel auf Methylenblau, bezw. die Selbstoxydation dieses Körpers besteht in einer teilweisen Entfernung der N-Methyle, welche durch H ersetzt werden. Es bildet sich zuerst Trimethylthionin, welches sich, besonders bei Ggw. von NaOH, teilweise weiter oxydiert u. in a-Dimethylthionin übergeht. Beide Farbstoffe wurden in Gestalt ihrer Chloride rein erhalten und mit synthetisch dargestellten Präparaten identifiziert. Im Original beschreibt Vf. die Reindarst. des Methylenazurs sowohl für das mit Luft + NaOH, wie für das mit Ag_2O hergestellte Prod. Ersteres, Methylenazur A, ist identisch mit a-Dimethylthioninchlorid (Formel II.), welches durch Einw. von Dimethylamin auf Monoaminophenazthioniumchlorid hergestellt wurde; letzteres, Methylenazur B, ist identisch mit Trimethylthioninchlorid (Formel III.), welches nach dem Thiosulfatverf. gewonnen wurde. Ob man bei der Darst. von Methylenazur ein Prod. erhält, welches hauptsächlich aus Trimethylthionin, oder ein solches, welches hauptsächlich aus Dimethylthionin besteht, hängt von den Versuchsbedingungen ab.

I. 

II. 

III. 

Nachdem jetzt die alte Methylenazur-Formel (I.) als unrichtig erkannt worden ist, werden auch die von Fischer und Hepp (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3435; C. **1905**. II. 1500), sowie von Hantzsch (s. S. 685) auf Grund dieser Formel gegen die Thioniumformeln des Vfs. erhobenen Einwände hinfällig. Die jetzt erlangte Kenntnis der Konstitution der Methylenazurfarbstoffe gestattet, auch sie als o-chinoide Azthioniumverbb. (Formel II. und III.) aufzufassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1403—8. 21/4. [28/3.] Genf. Univ.-Lab.) Prager.

Physiologische Chemie.

H. Serger, *Über den Eisengehalt des Spinats.* In 4 Proben Winterspinat fand Vf. 89,50, 87,25, 87,80, 86,70% W., 9,58, 9,62, 10,13, 13,30% verbrennbare Sustanz, 1,9077, 3,1088, 2,0585, 2,0520% Asche, darin 0,0123, 0,0212, 0,0095, 0,0134 g Fe, d. i. auf 100 g Trockengewicht im Mittel 0,104 g Fe. Aus 100 g frischem Winterspinat erhielt Vf. durch Erschöpfen mittels verd. A. 4,3 g Extrakt mit 26,23% Asche und 0,179% Fe, während das extrahierte Kraut 8,7 g Trockensubstanz mit 9,18% Asche und 0,0656% Fe lieferte, so daſs 42,7% des Gesamteisens im Kraut zurückblieben. Beim Extrahieren mit einem Gemisch von Bzn., Chlf. u. Ä. ergaben sich 1,60% Extrakt mit 19,78% Asche und 0,189% Fe. Das Spinol sicc. „Stroschein" enthält, wie Vf. bestätigt, 31,45% Asche und 0,257% Fe, das Extr. Ramkulini angeblich 44,47% Asche u. 2,00% Fe. (Pharm. Zeitung **51**. 372. 25/4.) Düsterb.

A. Tschirch, *System der Sekrete.* Das vom Vf. aufgestellte, weit über 200 Sekrete umfassende System gliedert sich in erster Linie nach der hauptsächlichen,

den Charakter des Sekretes bedingenden chemischen Substanz, in zweiter Linie nach der botanischen Zugehörigkeit der Stammpflanze. Die 10 Hauptgruppen sind folgende: I. Resinotannol- oder Tannolharze, Resinharze, die Tannolresine der Benzoesäure- oder Zimtsäuregruppe enthalten; II. Resenharze, welche Resene als charakteristische Bestandteile enthalten; III. Resinolsäureharze, welche keine Ester, sondern vorwiegend Harzsäuren enthalten; IV. Resinolharze, welche vorwiegend freie Resinole enthalten; V. Aliphatoresine oder Fettharze, welche vorwiegend Körper der aliphatischen Reihe enthalten; VI. Chromoresine oder Farbharze, Harze, deren Reinharz gefärbt ist; VII. Enzymoresine, Harze, deren Harzkörper von einer ihn oxydierenden Gummase begleitet wird; VIII. Glucoresine, Harze, welche Zuckerester oder Zuckeräther enthalten; IX. Laktoresine, in Milchröhren enthaltene Milchsäfte; X. Pseudoresine, Sekrete, die für Harze gehalten werden, aber keine sind. (Pharm. Centr.-H. **47**. 329—33. 26/4.) DÜSTERBEHN.

F. G. Kohl, *Die Farbstoffe der Diatomeen-Chromatophoren*. Wie die Verss. zeigen, gelingt es bei ganz kurzer, ca. 5 Minuten langer Behandlung ledergelber Diatomeen (*Achnanthidium lanceolatum*, *Himanthidium pectinale* var. *curta*) mit 70%ig. A. in der Kälte in der Hauptsache nur das Carotin zu extrahieren, von Chlorophyll und Xanthophyll gehen nur ganz geringe Mengen in Lsg., bei längerer Einw. des 70%ig. A. nimmt derselbe etwas mehr von beiden letztgenannten Farbstoffen auf. Mit 96%ig. A. kann man bei gewöhnlicher Zimmertemperatur die totale Entfärbung des Diatomeenmaterials bewirken. Die jetzt erhaltene Lsg. enthält viel *Chlorophyll*, sehr wenig *Carotin* und wenig *Xanthophyll*. Ferner ergibt sich, dafs MOLISCHs Leukocyanrk. bei den Diatomeen eine Carotinrk. ist, die aber durch HCl nur in alkoh. Lsg. hervorgerufen wird; Xanthophyll ist bei der Rk. unbeteiligt. — Was den bekannten Farbenumschlag bei den Diatomeen anlangt, so führt Vf. diesen in erster Linie auf leichte Zugänglichkeit des Lösungsmittels zu den Chromatophoren zurück. Der A. tötet hier den Zellinhalt augenblicklich, das Carotin wird sofort gelöst, das dem Einflufs des Lösungsmittels länger widerstehende Chlorophyll bleibt zurück, die Lederfarbe geht in ein Blaugrün über. Es liegt keine Veranlassung vor, die Färbung der Diatomeen-Chromatophoren für verschieden von der der Phanerogamenblätter zu halten. Die Chromatophoren der Diatomeen verdanken ihre Farbe einem Gemische von Chlorophyll, Carotin und Xanthophyll, wobei das Carotin quantitativ überwiegt. *Diatomin* gibt es nicht. *Leukocyan* ist in den untersuchten Diatomeen sicher auch nicht vorhanden. — Was den braunen Farbstoff, in den man mit KOH den grünen Farbstoff der Blattchromatophoren verwandeln kann, anlangt, ist hervorzuheben, dafs bei dieser Braunfärbung eine deutliche, stets in derselben Weise und mit derselben Schärfe hervortretende Veränderung des Absorptionsspektrums sich vollzieht, indem sich besonders der Absorptionsstreifen I. deutlich nach dem violetten Ende verschiebt, und zwar um seine jeweilig eigene Breite. In den braunen lebenden Diatomeen-Chromatophoren ist hingegen bereits dasselbe Chlorophyll enthalten wie nach dem Farbenumschlag, denn Streifen I. behält dieselbe Lage. Die Ursache des Farbenwechsels liegt demnach in einer aufserhalb des Chlorophylls sich abspielenden Veränderung, wohl in einer „Demaskierung" des Chlorophylls. — Bei dem *Phaeophyceen-Fucoxanthin* handelt es sich möglicherweise auch zum Teil oder ganz um Carotin. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 124—34. 25/4. [18/3.].) RONA.

Leo Loeb, *Untersuchungen über Blutgerinnung. Siebente Mitteilung*. (Vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 260; C. **1905**. I. 942.) Als Hauptergebnisse der Unters. sei folgendes hervorgehoben. Wirksame Thrombinlsgg. werden erhalten durch Auspressen des Serums nach beendeter zweiter Koagulation des dem Hummer

entnommenen Blutes. Die wirksame Substanz wird aus den Blutzellen extrahiert. In auf Eis gehaltenem Blute wird weder Thrombin, noch Prothrombin aus den Zellen extrahiert; Kälte verhindert ferner die Einw. sowohl von Thrombin, als auch von Gewebskoagulinen, die dem Plasma zugesetzt werden. Die gerinnungsbeschleunigende Substanz des Hummermuskels wird nur langsam, die gerinnungshemmende sehr schnell extrahiert. — Kleine Mengen $CaCl_2$ üben keinen oder nur einen geringen beschleunigenden Einfluſs auf die spontane oder auf die unter dem Einfluſs des Zellfibrinextrakts stattfindende Gerinnung aus. — Verdünnung des Hummerplasmas wirkt hemmend auf die Muskelextraktwrkg., $CaCl_2$-Zusatz bewirkt starke Beschleunigung, Ba, Sr, Mg können das Ca teilweise vertreten; sehr kleine Mengen von $MnCl_2$ können auch ein wenig beschleunigend wirken. Gewisser Gehalt an NaCl wirkt auf die unter dem Einfluſs von Muskelextrakt stehende Gerinnung günstig, ein Überschuſs wirkt hemmend. Die Zellfibrinextraktwrkg. wird durch diese Faktoren anders beeinfluſst (vgl. Original). — In gewissen Proportionen dem Plasma zugesetzt, wirken alle Metallsalze hemmend. — Gewebskoaguline und Thrombin verhalten sich in einem Ca-armen Plasma sehr verschieden. Eine getrennte Wrkg. von Muskelextrakt und von Ca etwa so, daſs zuerst das Muskelextrakt das Fibrinogen verändert und in einer zweiten Phase das Ca auf das veränderte Fibrinogen einwirkt, läſst sich durch den Vers. nicht nachweisen. Während der unter Einw. von Thrombinlsgg. stattfindenden Gerinnung wird ein groſser Teil des Thrombins unwirksam gemacht; ein Teil desselben läſst sich jedoch in dem ausgepreſsten Serum nachweisen. Eine Neubildung von Thrombin kann während der Gerinnung nicht nachgewiesen werden. Bei der unter Einw. von Gewebskoagulinen stattfindenden Gerinnung bildet sich kein Thrombin. Die Gewebskoaguline bewirken die Gerinnung des Fibrinogens direkt. — Alle soweit beobachteten Tatsachen deuten darauf hin, daſs die gerinnungsbeschleunigenden Substanzen der Gewebe und des Blutes verschieden sind, und daſs erstere nicht durch Verb. mit Ca in eine mit den letzteren (Thrombin) identische Substanz umgewandelt werden. Bezüglich der vielen Einzelheiten vgl. Original. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 67—94. April. Philadelphia. Patholog. Lab. der Univ. of Pennsylvania und Woods Holl. Mass. Marine Biological Lab.) Rona.

G. Embden und **F. Kalberlah**, *Über Acetonbildung in der Leber. Erste Mitteilung.* Die bei der künstlichen Durchströmung der lebensfrischen Leber mit n. Blut entstehende flüchtige jodoformbildende Substanz (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 59; C. **1904**. II. 1478) konnte (durch Überführung in das Dibenzalaceton) als *Aceton* identifiziert werden. Muskel, Niere und Lunge bildeten bei den Durchblutungsverss. kein Aceton. Was den Umfang der Acetonbildung in der Leber anlangt, so zeigen die Verss., daſs pro 1 Blut 12—27 mg Aceton gebildet wurden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 121—28. April. Frankfurt a. M. Städt. Krankenhaus. Inn. Abt.) Rona.

G. Embden, H. Salomon u. **Fr. Schmidt**, *Über Acetonbildung in der Leber. Zweite Mitteilung: Quellen des Acetons.* Vff. stellten sich die Aufgabe, festzustellen, welche Substanzen bei ihrem Zusatz zum Durchblutungsblut (vgl. obiges Referat) eine vermehrte Acetonbildung bewirken. Die Verss. zeigen (wegen Einzelheiten cf. Original), daſs von den untersuchten aliphatischen Aminosäuren (Glykokoll, Alanin, Glutaminsäure, Leucin, Aminoisovaleriansäure) nur Leucin Aceton lieferte. Von drei untersuchten Fettsäuren mit verzweigter Kette sind die dem Leucin entsprechende Isobutylessigsäure, wie die Isobuttersäure keine Acetonbildner, hingegen steigerte die der Aminovaleriansäure entsprechende Isovaleriansäure die Acetonbildung in der Leber mächtig. Buttersäure, wie β-Oxybuttersäure, bildeten erheb-

liche Acetonmengen. Alle untersuchten aromatischen Substanzen, deren Benzolring im Tierkörper zerstörbar ist — Tyrosin, Phenylalanin, Phenyl-α-Milchsäure, Homogentisinsäure — bilden Aceton; bei einer Reihe von Körpern mit nicht verbrennlichem aromatischem Kern (Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure, Zimtsäure, Phenyl-β-Milchsäure) erfolgte keine Acetonbildung. — Auf Grund der Versuchsergebnisse lassen sich folgende Vorstellungen gewinnen: 1. Der Abbau der aliphatischen Monoaminomonocarbonsäuren geschieht in der Weise, daſs sie unter CO_2-Abspaltung und Desamidierung in Substanzen mit einem C weniger übergehen, wahrscheinlich in die entsprechenden Fettsäuren. 2. Nach der Umwandlung in Fettsäuren werden sie unter Oxydation am β-Kohlenstoffatom abgebaut (vergl. Knoop, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 150; C. **1905**. I. 275). Diese Gesetzmäſsigkeit gilt sowohl für Fettsäuren mit verzweigter, wie allem Anschein nach auch für solche mit gerader Kette. 3. Dieselben Substanzen, deren Benzolring im Organismus des Normalen verbrennlich ist, bilden bei der Alkaptonurie Homogentisinsäure (vergl. Neubauer und Falta, Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 81; C. **1904**. II. 607) und bei der künstlichen Zirkulation der Leber Aceton. Das letztere ist hier als ein Spaltungsprod. des aromatischen Kernes aufzufassen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 129—55. April. Frankfurt a. M. Städt. Krankenhaus.)

Rona.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hetsch, *Über den heutigen Stand der Frage der Trinkwassersterilisation durch Chemikalien.* Vf. prüfte das sogenannte *Ferrochlorverfahren* (Duyk, Ann. Chim. anal. appl. **8**. 13; C. **1903**. I. 1160), das auf gleichzeitiger Verwendung von Fe_2Cl_6 u. Chlorkalk beruht; er zeigte, daſs auch die gröſsten der von Duyk empfohlenen Mengen beider Verbb. bei 20 Minuten langer Einw. eine Abtötung von Cholera-, Ruhr- u. Typhusbacillen, die in W. eingesät waren, nicht bewirkten. Selbst wenn die doppelten Mengen der Chemikalien 40 Minuten lang einwirkten, kam eine Sterilisierung des W. nicht zu Stande.

Angesichts der widerspruchsvollen Angaben über die Wrkg. der Hypochlorite und namentlich der Chlorkalkwrkg. bei der Wassersterilisation bot die Frage ein gewisses Interesse, wie groſs denn die *Mengen Chlor* sein müssen, die zur Erreichung einer Keimvernichtung im W. entwickelt werden müſsten. Hierzu wurden einmal in zugeschmolzenen Röhren abgewogene Mengen von verflüssigtem Chlor direkt in das infizierte W. gebracht und das Chlor aus den Röhrchen in Gasform übergeführt, und dann wurden wss. Lsgg. reinen Chlors von genau bestimmtem Gehalt an letzterem dem W. zugesetzt. Auch bei Verwendung von reinem Chlor waren die Resultate sehr schwankende. Nicht einmal 234 mg Cl pro 1 W. vermochten die eingesäten Typhusbacillen (1 Öse) zu töten. Wie man sich diese Verschiedenheiten der Wrkg. zu erklären hat, die auch anderen Autoren bei ihren Arbeiten mit Hypochloriten auffiel, darüber ist man noch nicht orientiert. Es geht aus diesen Ergebnissen jedoch wieder hervor, daſs auch noch gröſsere Mengen Chlorkalk, als sie Engels (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **32**. I. Abt. 495; C. **1903**. I. 260) für nötig hält, sich möglicherweise wirkungslos erweisen können.

Fluoride der Alkalien eignen sich zur Trinkwassersterilisation nicht; das *Silberfluorid, Tachiol* von Paternò u. Cingolani, war schon in einer Menge von 2 mg im 1 W. im Stande, bei Anwendung einer $^1/_{10}$ Öse Choleravibrionen auf 1 l W., diese nach 30 Minuten zu töten, dagegen nicht Typhusbacillen; 5 mg im 1 vernichteten Cholera in 10 Minuten, Typhus- u. Ruhrbacillen in 20 Minuten. Infiziert man das W. mit $^1/_5$ Öse pro 1 mit diesen Keimen, so reichten 5 mg AgF bei $^1/_2$-stünd. Einw. nicht aus, die verwendeten Keime abzutöten, und wenn 1 Öse Agarkultur eingesät

wurde, sogar selbst 10 mg Tachiol in 30 Minuten. Etwa dieselben Resultate lieferte *Isotachiol* (*Kieselfluorsilber*), das sich nach PATERNÒ vor dem Tachiol durch gröſsere Haltbarkeit auszeichnet.

Weiterhin wurde vom Vf. das *Bicalcitverfahren* von FREYSSING u. ROCHE geprüft, das darin besteht, dem zu sterilisierenden W. CaO_2 und dann ein Tonerdesulfat enthaltendes Pulver zuzusetzen; es entwickelt sich H_2O_2, das nach den Genannten in statu nascendi kräftiger wirken soll, als das fertige Handelspräparat von H_2O_2. Nach der Sterilisation wird das W. vom entstandenen Nd. durch ein Wattefilter befreit. Die vom Vf. ausgeführten Unterss. zeigten aber, daſs H_2O_2, aus CaO_2 (Bicalcit) frei gemacht, nicht kräftiger wirkt als H_2O_2, das in Form von *Perhydrol* MERCK zur Anwendung gelangte. Der Anwendung des letzteren für den hier in Rede stehenden Zweck steht der hohe Preis im Wege.

Die wirksamen Mittel, wie AgF und H_2O_2, erreichen eine sichere Sterilisierung des W. nur dann, wenn dessen Verunreinigung durch Infektionskeime gewisse Grenzen nicht überschreitet, was auch noch für andere Sterilisationsmittel Geltung hat. (v. LEUTHOLD-Gedenkschrift **1906**. Bd. I. Berlin. Chem. Abt. Inst. f. Infektionskrankh. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Henri Dufour, *Die Leitfähigkeit der Luft in bewohnten Räumen*. ASHWORTH hat beobachtet, daſs die ausgeatmete Luft besonders gut leitet, was ELSTER und GEITEL nicht bestätigen konnten, ausgenommen, wenn die Versuchsperson besonders viel mit radioaktiven Substanzen arbeitet. Vf. findet, daſs die Luft eines besuchten Auditoriums nach der Vorlesung die Elektrizität etwa 3 mal so stark zerstreut als vorher; ähnliches gilt in schwächerem Maſse für Schlafzimmer abends und morgens. Das Resultat ist also dem ASHWORTHs analog. (Physikalische Ztschr. **7**. 259—62; Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **21**. 361—67. 15/4. [Jan.] Lausanne.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Rühle, *Nahrungsmittelchemie*. Bericht über die Fortschritte im 2. Halbjahr 1905. — Nach Ansicht des Vfs. sollte eine künstliche Färbung des *Paniermehls* u. der Nahrungs- u. Genuſsmittel überhaupt verboten sein oder müſste zum mindesten deklariert werden, weil durch eine solche die Herst. minderwertiger Surrogate u. Nachahmungen erleichtert wird. — Zur Feststellung der *Ausnutzbarkeit* der einzelnen Nahrungsstoffe mehrerer gleich zusammengesetzter *Teigwaren* verschiedener Herkunft sollten auch Verdauungsverss. angestellt werden. (Chem. Ztschr. **5**. 149 bis 153 u. 173—76. 5/4. u. 20/4. Stettin.) HAHN.

Antonio Rodella, *Über die Bedeutung der streng anaeroben Fäulnisbacillen für die Käsereifung*. (8. Mitteilung.) (Vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. Abt. 143; C. **1905**. II. 1814.) Vf. zeigt, in Bestätigung seiner früheren Mitteilungen, an Anaeroben, die aus Milch isoliert waren, daſs dieselben Buttersäure zu bilden vermögen. Die Buttersäuregärung hängt von der anaeroben Gärung des Kaseïns ab; sie ist jedoch nicht die häufigste und gewöhnlichste Gärung, die von den sogenannten Fäulnisanaeroben der Milch bestimmt wird. Es entstehen, je nach der Art der Anaeroben, bei der Gärung entweder Gemische von flüchtigen SS., oder ein Gemisch von Buttersäure, Propionsäure und anderen Fettsäuren. Vf. schildert dann die morphologischen Eigentümlichkeiten der Fäulnisanaeroben, und zwar des Bac. anaerobicus der „Capronsäure-, Buttersäure- u. Baldriansäuregruppe". (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **16**. II. Abt. 52—66. 6/3. Lodi. Bakt. Lab.) PROSKAUER.

W. Lohmann, *Über Brauselimonaden*. Vf. sucht klarzulegen, daſs Brauselimonaden nicht nachgemachte Fruchtlimonaden, sondern eine besondere Warengattung sind, und daſs Limonaden nicht unbedingt aus echten Fruchtsäften bereitet

zu sein brauchen im Gegensatz zu den „Vereinbarungen", nach denen Limonaden Mischungen von Fruchtsäften mit W. sind, während Brauselimonaden außerdem noch CO_2 enthalten. Es kann vielmehr jedes wohlschmeckende, zuckerhaltige Erfrischungsgetränk als *Limonade* bezeichnet werden, wenn es zugleich süfs u. sauer ist. Gleichzeitig gibt Vf. noch einen historischen Rückblick auf die Entw. der Brauselimonadenindustrie. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 126—30. 20/3. Friedenau.)
DITTRICH.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Copaux, *Zwei bemerkenswerte Fälle von Isomorphismus.* Die Säure $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O + 31H_2O$ u. das Salz $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2Li_2O + 29H_2O$ kristallisieren sowohl in der Kälte, wie bei 30° trotz der abweichenden Hydratation in wechselnden Verhältnissen zusammen, doch scheint alsdann die Säure auch blofs $29H_2O$ zu enthalten. Die nämliche S. bildet unter Abgabe von $7H_2O$ mit dem Salz $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2BaO + 22H_2O$ Mischkristalle, in denen auf die S. 8—50% kommen. Beide Fälle beweisen, dafs es beim Isomorphismus auf analoge Kristallnetze, nicht auf die chemische Zus. ankommt. (Bull. Soc. franç. Minéral. **29**. 77—85. März.)
HAZARD.

W. P. Headden, *Phosphoreszierende Calcite vom Fort Collins, Colorado, und von Joplin, Missouri.* Die gelben Calcite phosphoreszierten infolge von Insolation 13 Stunden lang, erhielten diese Fähigkeit auch durch den elektrischen Funken, durch Röntgenstrahlen und durch brennendes Mg. Erhitzen bis 200° nahm ihnen diese Eigentümlichkeit nicht, wohl aber Glühen und ebenso Lösen. Die genaue chemische Unters. brachte Vf. zu der Vermutung, dafs die Phosphoreszenz durch ein Glied der Yttriumgruppe, das wohl nur im Verhältnis 1:2500000 beigemengt ist, bedingt wird. Die Analyse des Materiales von Joplin lieferte: 0,032 SiO_2, 43,95 CO_2, 55,74 CaO, 0,113 MgO, 0,045 MnO, 0,046 FeO, 0,014 ZnO, 0,007 Ce_2O_3, 0,012 (Di_2O_3, Sm_2O_3, La_2O_3), 0,013 (Yt_2O_3, Er_2O_3), Spuren von SO_3, P_2O_5, Cl, SrO, Al_2O_3, Cr_2O_3, NH_3 und Na_2O. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 301—8. April. Colorado. Agricultural College. Fort Collins.)
ETZOLD.

Justin S. De Lury, *Kobaltglanz im nördlichen Ontario (Canada).* Im südöstlichen Teile der Coleman Township findet sich in einem Quarzgange, begleitet von Chalkopyrit und Pyrit, Kobaltglanz in Würfeln und Oktaedern. Zus.: 29,10 Co, 4,55 Fe, 0,97 Ni, 44,55 As, 20,73 S. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 275—76. Mineral. Lab. Toronto. April.)
ETZOLD.

C. W. Knight, *Neues Vorkommnis von Pseudomorphosen nach Leucit.* In einem augenscheinlich intrusiven, als Pseudoleucitphonolith bezeichneten, aus Orthoklas, Pseudoleucit, Nephelin, Skapolith und Biotit bestehenden Gestein des Yukonterritoriums erwiesen sich die Pseudoleucite aus Orthoklas (50,04%), Skapolith (wohl sekundär vom Nephelin), Nephelin (32,38%), Biotit und wenig Plagioklas (2,22%) zusammengesetzt. Die Analyse der Pseudomorphosen ergab: 58,15 SiO_2, 23,66 Al_2O_3, 1,59 Fe_2O_3, 0,43 CaO, 0,21 MgO, 7,08 Na_2O, 8,49 K_2O, 1,35 H_2O, Spur Cl. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 286—93. April. Geolog. Lab. Columbia. Univ.)
ETZOLD.

T. T. Read und **C. W. Knight**, *Darstellung von Natronleucit aus Pseudomorphosen.* Durch längeres Erhitzen gelang es den Vff., die im vorigen Referat beschriebenen Pseudomorphosen wenigstens zum Teil in Leucit überzuführen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 294—95. April. Columbia. Univ.)
ETZOLD.

Stanislas Meunier, *Ursprung und Entstehung oolithischer Erze.* Vf. konstatiert, dafs er C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1008 zu denselben Ansichten über die Entstehung der oolithischen Eisenerze gekommen ist, wie sie CAYEUX (S. 1372) über die von DIÉLETTE gewonnen hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 855—56. [2/4.*].) HAZARD.

L. Cayeux, *Entstehung von Eisenerz infolge der Zersetzung des Glaukonits.* Vf. konnte an den Erzen von Grandpré (Ardennen) alle Stadien der Umwandlung des Glaukonits in Limonit verfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 895—97. [9/4.*].) HAZARD.

W. E. Ringer, *Die Veränderungen in der Zusammensetzung des Seewassers beim Gefrieren.* Vf. bespricht die Arbeiten von WEYPRECHT (Metamorphosen des Polareises, Wien, 1879), EKMAN (Origin of Currents, Öfvers. K. V. Akad. Förh. 1875, Nr. 7), PETTERSSON (On the Properties of Water and Ice, Vega-Expeditionens Vetenskapliga Jakttagelser, Bd. II, Stockholm, 1883), GUTHRIE, BUCHANAN und anderen, die sich auf das Gefrieren des Seewassers beziehen, u. kommt auf Grund eigener ausführlicher Unterss. über die Zus. des Seewassers beim Gefrieren zu folgendem Ergebnis: Zu den gewöhnlichsten Erscheinungen wird der Nd. von Na-Sulfat und Na-Chlorid gehören. Obschon das erste Salz eine eutektische Temperatur von —0,7° hat, wird es aus Seewasser erst bei —8° ausgefällt werden. Eis, worin dieses Salz teilweise abgesetzt sein wird, enthält aufserdem ursprünglich noch die Mutterlauge, welche bei der Temperatur damit im Gleichgewicht war. Tritt nun diese Mutterlauge infolge von Diffusion, Pressungen etc. aus und frisches Seewasser ein, so wird von diesem so viel Eis u. Na-Sulfat abgesetzt, bis die zurückbleibende Lauge wieder die verlangte Konzentration hat. Dieser Vorgang kann sich wiederholen, bis das Eis nur wenig oder gar keine Mutterlauge mehr enthält.

Wird nun das sulfatreiche Eis durch Strömungen nach wärmeren Gegenden geführt, so wird es keineswegs sein Sulfat bei derselben Temperatur abgeben, bei der es darin niedergeschlagen worden ist; vielmehr wird das Na-Sulfat, wenn z. B. praktisch alle Mutterlauge aus dem Eis verschwunden ist, erst bei —0,7° wieder schmelzen u. dadurch eine Veränderung im SO_3-Gehalt des Seewassers auf einen grofsen Abstand übertragen. Für NaCl gilt das für Na-Sulfat Gesagte in geringerem Mafse, da bei ihm der Unterschied zwischen seiner Abscheidungs- u. seiner eutektischen Temperatur kleiner ist. Doch wird man bei der Genauigkeit der Ca-Bestst. an dem Verhältnis CaO : Cl vielleicht bisweilen ein Kriterium für die Herkunft des W. haben können. Findet man eine deutliche Veränderung dieses Verhältnisses, so hat man zugleich einen Beweis dafür, dafs die Temperatur des W. unter —23° gewesen ist. Das Ausfallen von Mg- und K-Chlorid wird in der Natur wohl selten vorkommen, und es ist auch wahrscheinlich, dafs Veränderungen, die hierdurch hervorgebracht werden, nicht über grofse Gebiete sich erstrecken. Aufserdem sind die Mg- u. K-Bestst. so ungenau, dafs diese Veränderungen praktisch nicht von Belang sein können. Die Einzelheiten dieser in erster Linie für die Ozeanographie wichtigen Unterss. müssen im Original nachgesehen werden, wo eine Anzahl Tabellen die Übersicht erleichtert. (Chemisch Weekblad **3**. 223—49. 14/4. [März.] Helder. Rijksinstituut voor het onderzoek der zee.) LEIMBACH.

Analytische Chemie.

B. Stollberg, *Vorrichtung zur fortlaufenden Aufzeichnung der Ergebnisse von Gasabsorptions- und Flüssigkeitsfällungsanalysen.* Es wird ein App. beschrieben,

welcher aus einer Pumpe besteht, die durch ein Gewichtswerk bewegt wird; durch sie werden gemessene Volumina Gase in die auf Wagen stehenden Absorptionsgefäße (für CO_2, O, CO etc.) gedrückt; das Mehrgewicht wird durch mittels Uhrwerk getriebener Pendelwagen angezeigt. — Der App. ist auch geeignet zum Analisieren von Fll., zur *Best. vom spezifischen Gewicht*, von suspendierten Teilchen etc. — DRP. 171248. (Chem.-Ztg. **30**. 347. 14/4. Sollstedt.) BLOCH.

M. Busch, *Oxydation der salpetrigen Säure durch Wasserstoffsuperoxyd: Bestimmung von Nitrat neben Nitrit.* Bei der Ermittlung des N-Gehalts der Nitrozellulose verbietet sich die Anwendung von $KMnO_4$ als Oxydationsmittel der salpetrigen S.; bei Verss., ein Ersatzmittel zu finden, stellte Vf. fest, dafs *Wasserstoffsuperoxyd* in w. sauren Lsgg. die Überführung von HNO_2 in HNO_3 fast momentan und völlig quantitativ bewirkt. — Die Substanz (mit einem Gehalt von 0,1—0,2 g Nitrit) wird in ca. 50 ccm W. gel., mit 20 ccm einer neutralen, 3%ig. H_2O_2-Lsg. versetzt und auf 70° erwärmt; dann läfst man durch einen Tropftrichter 20 ccm 2%ig. H_2SO_4 am Boden des Gefäfses einfliefsen, erhitzt bis nahe zum Sieden und fällt die entstandene Salpetersäure mit 12 ccm *Nitronacetatlsg.* (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 861; C. **1905**. I. 900). — Die Methode dürfte praktischen Wert vor allem in Fällen besitzen, wo es sich um die *Bestimmung der salpetrigen neben Salpetersäure* handelt; bei derartigen Analysen ermittelt man zunächst in der Hälfte der Fl. die HNO_2 volumetrisch mittels $KMnO_4$, oxydiert sie in der anderen mit H_2O_2 und fällt dann die Gesamtmenge der beiden SS. als Nitronnitrat. Aus der Differenz findet man die Menge der HNO_3. — Auch für die analytische Behandlung der *Nitrozellulosen* ist das neue Verf. von Wert: Zers. man ein derartiges Material durch Kochen mit Alkali, so entsteht, neben Alkalinitrat, wenig Ammoniak und viel Alkalinitrit (HAEUSSERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3956; C. **1904**. I. 160); bei Ggw. von H_2O_2 geht die Zers. schneller vor sich, es bildet sich kein NH_3, und beim Ansäuern der Fl. wird der in Form von Nitrit vorhandene N durch den Rest des H_2O_2 zu HNO_3 oxydiert. So kann der Gesamtstickstoffgehalt der Nitrozellulose in der ursprünglichen Form gefafst und als Nitronnitrat zur Wägung gebracht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1401—3. 21/4. [28/3.] Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Oskar Blank u. **Hermann Finkenbeiner**, *Methylalkoholbestimmung in Formaldehydlösungen mittels Chromsäure.* Die im Handel vorkommenden, etwa 40%ig. Formaldehydlsgg. enthalten meist 12—18% *Methylalkohol*, der aus der Fabrikation stammt und den Zweck hat, die Fll. auch bei stärkerer Abkühlung durch die Winterkälte klar zu erhalten. — Der Gehalt an CH_4O läfst sich nun — vorausgesetzt, dafs die Lsg. nur aus W., Methylalkohol, Formaldehyd und event. Spuren von Ameisensäure besteht — recht genau ermitteln, wenn man 1 g der zu prüfenden Lsg. in ein Gemisch von 50 ccm $^2/_1$-*n.* Chromsäure und 20 ccm 98%ig. H_2SO_4 einträgt, nach 12-stdg. Stehen zu 1 l verd., zu 50 ccm der so gewonnenen Lsg. ein Körnchen KJ hinzufügt und mit $^1/_{10}$-*n.* Thiosulfat zurücktitriert. — Will man die Analyse beschleunigen, so kann man auch nach Ablauf der ersten heftigen Einw. auf freier Flamme erhitzen, darf aber hierbei höchstens $^1/_3$ der Fl. abdestillieren und mufs dann sofort auf 1 l auffüllen. — Der %-Gehalt an CH_4O ist dann = $\frac{32\,(a-b)\cdot 100}{48}$, worin a = 0,8 g (= angewendete Menge Sauerstoff) —0,016 × ccm verbrauchter Thiosulfatlsg., und b = der zur Oxydation des vorhandenen Formaldehyds verbrauchte O ist; letzterer berechnet sich aus der Formel: $\frac{32 \times \%\text{-Gehalt}}{30 \times 100}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1326—27. 21/4. [22/3.] Berlin. Lab. d. chem. Fabr. HUGO BLANK.) STELZNER.

Adolf Jolles, *Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Pentosen.* (Z. f. anal. Ch. **45**. 196—204. 17/3. — C. **1906**. I. 706. 1290.) BLOCH.

H. Pellet, *Eine neue Fehlerquelle bei der Bestimmung des Zuckers in der Rübe durch alkoholische Digestion.* Vf. erörtert die neuerdings von HOGLUND gemachte Beobachtung, dafs alkoh. Zuckerlsgg. beim Filtrieren durch Papier zuckerärmer werden, da die *Zellulose* hierbei *Zucker* absorbiert. Bei der alkoh. Digestion dürfte daher die Zellsubstanz ebenfalls Zucker absorbieren, wie auch schon von KROCKER angegeben wurde. Hierdurch erklären sich nach HOGLUND auch die Differenzen zwischen alkoh. Digestion und alkoh. Extraktion, die von 0,14—0,38°/₀ schwankten. Diese Beobachtungen bestätigen somit die Ansicht des Vfs., dafs die alkoh. Digestion bei der *Rübenuntersuchung* völlig zu verwerfen ist, und dafs auch bei der alkoh. Extraktion beim Filtrieren der Lsg. sehr leicht Fehler entstehen können. Eine Absorption des Zuckers durch Zellulose findet in wss. Lsgg. nicht statt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1013—14. März.) MACH.

Paul Wieske, *Die Sal-Methode zur Fettbestimmung der Milch.* Vf. gibt die Vorschrift der neuen, aus dem Laboratorium der GERBER Co. hervorgegangenen Sal-Methode, die sich nach seinem Dafürhalten für Massenunterss. ausgezeichnet eignet. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 79—80. März. [1/3.] Berlin.) WOY.

Max Winckel, *Die „Sal"-Methode zur Fettbestimmung in der Milch.* Vf. bespricht die neue, von GERBER ausgearbeitete Sal-Methode zur Fettbest. in der Milch und erklärt sie für eine der mafsgebendsten und richtigsten Milchfettbestimmungsmethoden. (Pharm. Zeitung **51**. 341. 14/4. Bregenz. Lab. der Chem. Fabrik von RICH. KENNGOTT.) WOY.

P. Buttenberg, *Zur Untersuchung der pasteurisierten Milch.* Für die Unterss. der pasteurisierten Milch ist es wichtig, den Erhitzungsgrad einigermafsen genau zu ermitteln und festzustellen, ob event. nach der Pasteurisierung Veränderungen vorgegangen sind. Während Rohmilch beim Stehen bald sauer wird, ohne dadurch gesundheitsschädlich zu werden, vermehren sich in pasteurisierter Milch die nicht zerstörten peptonisierenden Bakterien sehr reichlich u. scheiden giftige Stoffwechselprodd. aus. Um nun feststellen zu können, wie alt pasteurisierte Milch war, wurde frische sowohl wie alte Milch verschieden lange erhitzt und sodann unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrt; mit dieser Milch wurden eine Reihe Proben angestellt:

Die Guajakprobe (blauer Ring beim Überschichten von Milch mit Guajaktinktur) tritt bei roher, sowie auch saurer und nicht über 70° erhitzter Milch mehr oder minder rasch ein, fällt aber schmutziggrau bei höher erhitzter aus. Die SCHARDINGERsche Rk., Entfärbung von Methylenblau-Formalinlsg. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **5**. 1113; C. **1903**. I. 96) erfolgt nur bei roher u. schwach erhitzter Milch, und zwar um so langsamer, je länger und höher die Milch erhitzt war. Die NEISSER und WECHSBERGsche Rk., welche sich auf die rasche oder langsame Entfärbung einer verdünnten Methylenblaulsg. durch die mehr oder minder zahlreich in der Milch vorhandenen Bakterien gründet, tritt bei roher Milch sehr bald (1 bis 2 Stdn.), etwas langsamer bei alter pasteurisierter Milch ein, erfolgt aber wesentlich langsamer bei frisch pasteurisierter Milch mit der Höhe der stattgehabten Erhitzung. — Die Keimzahl der frisch pasteurisierten Milch ist sehr niedrig, wächst jedoch sehr rasch beim Aufbewahren in der Wärme.

Die Gärprobe bei 37° in der Ausführung nach BONNEMA (Chem.-Ztg. **29**. 182; C. **1905**. I. 964) gestattet, pasteurisierte Milch in 4 Gruppen zu teilen: Rohe

und niedrig erhitzte Milch gerinnt unter Milchsäuregärung ohne Gasbildung. Auf 75—90° erhitzte Milch gibt Buttersäuregärung und starke Gasentw. Wurde die Milch 15—30 Minuten auf 70° gehalten, so entsteht eine Übergangsform zwischen den vorigen. Bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 95° geben nach längerem Bebrüten die nicht abgetöteten peptonisierenden Bakterien fäulnisartige Zerss. Bei gleichzeitiger Anwendung dieser verschiedenen Prüfungsarten kann man leicht, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, den Erhitzungsgrad ermitteln und entscheiden, ob eine durch längere oder unzweckmäfsige Aufbewahrung veränderte Milch in Frage kommt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 377—85. 1/4. Hamburg. Hyg. Inst.) DITTRICH.

Paul Adam, *Über die mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte Milch.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 247—50. 20/3. — C. **1906**. I. 1375.) DÜSTERBEHN.

F. Reifs, *Über eine mechanische Verfälschung der Kaffeesahne.* Im Anschlufs an eine frühere Mitteilung über Rahmenverdickungsmittel (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 605—7; C. **1905**. I. 112) berichtet Vf., dafs neuerdings in Berlin Kaffeesahne in den Handel kommt, welche eine ganz erhebliche Adhäsions- und starke Weifskraft in bezug auf schwarzen Kaffee besitzt, ohne dafs ihr Fettgehalt ein allzu hoher wäre. In derartiger Sahne befinden sich, wie sich mikroskopisch nachweisen läfst, die Fettkügelchen in äufserst feiner Verteilung; offenbar ist dies durch eine nach dem Entrahmen erfolgte Zerkleinerung derselben erreicht. Ein derartiges Verf. ist die Homogenisierung nach GAULIN, welche eigentlich nur den Zweck hat, die Milch am Aufrahmen zu verhindern, aber auch Milch, bezw. Rahm vollwertiger erscheinen läfst. Eine solche Sahne ist natürlich mit Vorsicht zu betrachten und genau zu prüfen, ob sie allen Anforderungen an Fettgehalt etc. entspricht. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 391—92. 1/4. Berlin.) DITTRICH.

Pierre Balavoine, *Nachweis fremder Öle im Nufsöl.* BELLIER (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 52; C. **1905**. I. 965) empfiehlt, zum Nachweis fremder Öle 1 ccm des zu prüfenden Öles mit 5 ccm alkoh. KOH-Lsg. (16 g in 100 ccm 92%ig. A.) bis zur Lsg. des Öles zu erwärmen, dann etwa $^1/_2$ Stde. im Wasserbade die Probe verschlossen zu halten, genau mit einer 25%ig. Essigsäurelsg. zu neutralisieren, darauf in W. von 25° zu stellen und alsdann bei 17—19° zu schütteln, wobei Nufsöl erst nach längerer Zeit einen Nd. fester Fettsäuren gibt, während alle anderen Öle sofort, Mohnöl nach einigen Minuten einen weit reichlicheren Nd. bilden. Diese Reaktion beruht auf der geringen Löslichkeit der Fettsäuren in 70%ig. A. bei Ggw. von Kaliumacetat. Bei einer Nachprüfung dieser Rk. fand Vf. die Annahmen von BELLIER bestätigt. Nach Verss. mit Zusätzen von *Oliven-*, *Sesam*, *Cotton*, *Erdnufs* und *Mohnöl* zu Nufsöl ergab sich, dafs letzteres unter den angegebenen Versuchsbedingungen 18—29 Min. bis zur B. eines Nd. brauchte, während bei Ggw. der genannten Öle ein solcher alsbald, bezw. in weit kürzerer Zeit eintrat. Von Mohnöl lassen sich nur Zusätze von 20% aufwärts, von den anderen Ölen bereits 5—10% im Nufsöl erkennen. Jedenfalls wird man stets einen Blankovers. mit reinem Nufsöl vornehmen müssen, da ranzige Öle im allgemeinen weit schneller einen Nd. zu geben scheinen. Auch empfiehlt sich, die B. des Nd. durch häufiges Schütteln zu befördern. (Schweiz. Wchschr. f. Chemie u. Pharm. **44**. 224—26. 14/4. Genf. Kantonal. Lab.) ROTH-Breslau.

Eugen Schmidt, *Zur Unterscheidung von Gärungsessig und Essigessens.* Die früher gebräuchliche Erkennung von Gärungsessig — Nachweis von nicht entfernten Harzprodd. — versagt infolge der durch die Fortschritte der Technik

erfolgten gründlicheren Reinigung. Vf. gründet seine Unterscheidungsmethode auf den chemischen Nachweis der im natürlichen Essig durch die Lebenstätigkeit der Essigbakterien gebildeten und daher in Essenzen etc. nicht vorhandenen Stoffwechselprodd. Mit NaOH alkalisch gemachter Essig wird mit Amylalkohol ausgeschüttelt (W. KRASZEWSKI). Nach Verdampfen des letzteren wird der Rückstand mit W. verd., mit H_2SO_4 angesäuert und Jod-Jodkalium-Lsg. zugesetzt. Bleibt die Mischung unverändert, so liegt Essig aus Essenz vor; entsteht dagegen eine Trübung oder gar ein Nd., so hat man es mit Gärungsessig zu tun; offenbar enthält Gärungsessig Prodd., welche, ähnlich wie manche Alkaloide u. Ptomaine, mit Jod Trübungen oder Ndd. geben. — Zur Prüfung auf sehr geringe Mengen Gärungsessig (E. SCHMIDT) destilliert man 100 ccm auf dem Wasser- oder Sandbade ab und behandelt den Rückstand weiter wie oben. Bei Mischungen läfst sich dann aus der auftretenden Trübung oder Fällung die ungefähre Zus. ermitteln. Zum Beweise, dafs es wirklich die Stoffwechselprodd. der Essigbakterien seien, welche diese Rkk. hervorbringen, impfte Vf. 7%ig. A. und eiweifsfreie Nährböden mit Kulturen von Bakterium aceti und B. Kützingianum. Nach einer Woche waren dieselben sauer geworden und gaben die gleichen Trübungen mit Jod wie Gärungsessig, auch wenn sie durch Chamberlandfilter filtriert waren.

Zum Schlufs stellt Vf. an mehreren Proben Essig die Resultate der früheren Methoden denen der seinigen gegenüber und zeigt, dafs die letztere wesentlich empfindlicher ist. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11.** 386—91. 1/4. Lodz. Chem.-bakteriolog. Lab. von S. SERKOWSKI.) DITTRICH.

Ed. Graefe, *Zur Unterscheidung des Braunkohlenteerpeches von anderen Pechen.* Vf. bespricht die Gewinnung der Braunkohlenteerpeche und die Mittel zu ihrer Unterscheidung von anderen Pechen. Best. des S-Gehalts und der HÜBLschen Jodzahl geben keine entscheidenden Merkmale. Dagegen ist der Nachweis von Phenolen von Bedeutung. 0,2—0,5 g Asphalt werden gepulvert, mit 5—10 ccm n. Natronlauge kurz aufgekocht u. die Lsg. abfiltriert. Inzwischen löst man einige Tropfen Anilin in 1 ccm HCl u. 10 ccm W., setzt etwas Natriumnitritlsg. in der Kälte zu und fügt von dieser Lsg. einige Tropfen zu der alkal. Fl., in der der Asphalt gekocht wird. Sind wenig Phenole vorhanden, so färbt sich die Fl. rot bis rotbraun, bei Anwesenheit gröfserer Mengen entsteht sogar ein Nd. Ist die Fl. phenolfrei, so färbt sie sich nur gelb. Der in die Augen fallende Unterschied zwischen den Färbungen, bezw. Fällungen, die von Ölresiduumpech einerseits und Säureharzpech andererseits erhalten werden, ermöglicht zugleich, zu entscheiden, welchen Ursprungs das zu untersuchende Braunkohlenpech war. Eine gleiche oder wenigstens ähnliche Rk. wie die Braunkohlenteerasphalte geben nur die Holzpeche, während bei den anderen nur gelbe Färbungen oder schwache gelbe Ndd. zu konstatieren waren. Holzpeche sind aber aufser durch den aromatisch-kräftigen Geruch auch dadurch zu erkennen, dafs sie bei der Dest. Essigsäure liefern. (Chem.-Ztg. **30.** 298—99. 4/4. Webau.) WOY.

A. J. J. Vandevelde, *Über die Bestimmung der Giftigkeit chemischer Verbindungen durch die Bluthämolyse.* In Fortführung seiner Verss. (Chem.-Ztg. **29.** 975; C. **1905.** II. 1135) hat Vf. eine weitere Reihe chemischer Körper auf ihre Giftigkeit durch Bluthämolyse untersucht und folgendes gefunden: Die Äthrole bieten keine höhere Toxizität als die gewöhnlichen äth. Öle; das Heptin, C_7H_{12}, ist 82-mal giftiger als Äthylalkohol. Die Toxizität erhöht sich mit der Anzahl Kohlenstoffatome in den Reihen der Alkohole, Aldehyde, Ketone und Ester; dagegen ist die Giftigkeit stärker bei Ameisensäure, Essigsäure u. Propionsäure als bei der Buttersäure, in der Weise, dafs die Kurve bei Buttersäure den Gipfelpunkt erreicht; bei

den SS. mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen treten die Gesetzmäſsigkeiten der Alkohole wieder auf. Bei den Estern findet man eine gleiche Giftigkeit für Ameisensäureisopropylester u. Propionsäuremethylester; dagegen ist für das dritte Isomere von C_4, den Essigsäureäthylester, die Toxizität geringer. Dasselbe wird für die drei Isomeren von C_6 gefunden; der Essigsäurebutylester u. Isobutylsäureäthylester bieten nahezu dieselben Werte dar; dagegen ist Propionsäureisopropylester, welcher in den 2 Teilen der Molekel 3 Atome C besitzt, weniger giftig. (Chem.-Ztg. **30**. 296—97. 4/4. Gent.) WOY.

Hugo Meier, *Über eine Verbesserung des Mettschen Verfahrens zur Bestimmung der verdauenden Kraft von Flüssigkeiten.* Vf. gibt die Bedingungen an, unter denen sich das METTsche Verf. zu einem sehr praktische und befriedigende Resultate ergebenden gestalten läſst. Einmal müssen die Röhrchen gleichmäſsig mit Eiweiſs gefüllt sein, es dürfen ferner keine Luftblasen, die sich bei zu starkem Erhitzen der Röhrchen bilden, in der erstarrten Eiweiſssäule bestehen; dann muſs das Röhrchen glatt abgeschnitten sein, es darf an der Schnittfläche weder Eiweiſs heraushängen, noch fehlen. Schlieſslich muſs das Messen sehr sorgfältig ausgeführt werden, u. zwar darf nur das in der Fl. sich oben befindende Ende des Röhrchens gemessen, oder das Röhrchen muſs in der Fl. horizontal gelagert werden. Wie man diese Bedingungen beim Vers. erfüllen kann, wird in der Arbeit geschildert. Zum Abmessen der verdauten Eiweiſssäule dient eine Meſsbank, die eine unter der Lupe befindliche, mitvergröſserte Skala besitzt. Der Meſsapp. mit den dazu gehörigen Utensilien wird von der Firma ALB. DETTLOFF, Berlin, Luisenstr. 39, hergestellt. (Berl. klin. Wchschr. **43**. 347—49. 19/3. Berlin. Exper.-biolog. Abt. pathol. Inst.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

H. Pellet, *Über einen neuen Zuckerverlust in der Zuckerfabrikationsarbeit.* Nach kurzer Aufzählung der verschiedenen Ursachen für Zuckerverluste bespricht Vortragender die von H. und L. PELLET schon früher (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **22**. 993; C. **1905**. II. 362) erwähnte Verlustquelle: das Mitreiſsen von Zucker durch die Dämpfe. Neuere Verss. haben gezeigt, daſs Ggw. von Zucker in den kondensierten Dämpfen der erhitzten Zuckersäfte stets nachzuweisen war; zuweilen trat nur schwache Rk. mit α-Naphtol ein, zuweilen aber wurden in 100 ccm 0,26—0,51 g Zucker gefunden. Da während der ganzen Verarbeitung der Säfte starke Verdampfung stattfindet, ist der hierdurch verursachte Verlust jedenfalls nicht zu vernachlässigen. Über die Gröſse des Verlustes sollen weitere Unterss. Aufklärung verschaffen. Wahrscheinlich wird der Zucker in Form von schwer kondensierbaren Bläschen mitgerissen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 991—94. Vortrag, geh. auf dem Kongreſs f. Zuckerfabr. u. Brennerei zu Lüttich. 7/7. 1905.) MACH.

A. Gallet, *Über die zwischen der Reinheit, dem Salzquotient und dem organischen Verhältnis bestehenden Beziehungen.* Vgl. L. PELLET (S. 1381). Vf. macht auf einen für die Ergebnisse belanglosen Irrtum aufmerksam, der sich in die genannte Arbeit eingeschlichen hat. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1014. März.) MACH.

Wilhelm Connstein, *Bemerkung zur fermentativen Fettspaltung.* Schilderung der technischen Vorzüge des Verf., der Vorteile der Fettsäureverseifung gegenüber der Neutralfettverseifung, der Frage der Beschaffung des Ricinussamens, der Qualität

der erhaltenen Seife u. der Beschaffenheit des „fermentativen“ Glycerins. (Seifensiederzeitung **33**. 198—200. 21/3.) BLOCH.

Hans Schneider, *Neue Desinfektionsmittel aus Naphtolen*. Es gelingt, die Naphtole durch die Carbonate der fixen Alkalien in Lsgg. zu bringen, welche die ersteren in freiem Zustande, physikalisch gel., und nicht an Alkali gebunden, enthalten. Aus diesem Grunde sind derart hergestellte Desinfektionslsgg. den Naphtolalkalisalzen an Desinfektionskraft erheblich überlegen. Trockene Mischungen aus Naphtol und wasserfreier Soda halten sich unbegrenzt lange; als wirksamste Mischungsverhältnisse haben sich gleiche Teile von Naphtolen und Soda ergeben. Es gelingt aber selbst dadurch nur, das Naphtol bis zu ca. 1% in Lsg. zu bringen, auch muſs zur Auflsg. w. W. verwendet werden. Steigert man in den Mischungen den Sodagehalt, so wird die Löslichkeit der Naphtole allerdings weiter verbessert, die Desinfektionskraft des gel. Naphtols dagegen herabgesetzt. Für die Praxis kommt für derartige Desinfektionsmittel nur β-Naphtol in Frage, weil es von den beiden Naphtolen das billigere und auch beständigere ist. Die Lsgg. des β-Naphtols in Sodalsgg. zeigen gegenüber vegetativen Formen des Milzbrands mitunter mehr als die doppelte Desinfektionskraft des Lysols. Staphylokokken und Typhusbacillen werden durch $^1/_2$%ig. und 1%ig. β-Naphtollösungen innerhalb sehr kurzer Zeit getötet. α-Naphtol gab ähnliche Resultate wie β-Naphtol. (Z. f. Hyg. **52**. 534—38. 3/4. Berlin. Chem. Abt. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

P. Gelmo u. **W. Suida**, *Studien über die Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern. II. Mitteilung*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie **26**. 855; C. **1905**. II. 719.) In der ersten Mitteilung hatten die Vff. die Resultate der direkten k. Titration der basischen u. sauren Eigenschaften der *Wolle* in einer Tabelle wiedergegeben; dort war das Verhältnis der aufgenommenen Äquivalente $NH_3 : HCl : {}^1/_2 H_2SO_4 = 1:2:2,4$ angegeben; wie die Vff. jetzt mitteilen, liegt hier ein Druckfehler vor; das Verhältnis ist vielmehr 1:20:24. Die Schafwolle wird hierdurch als ein noch viel basischerer Körper charakterisiert. — Neuerdings haben die Vff. nun den Einfluſs von sd. W., verd. HCl, verd. NH_3 und verd. Sodalsg. auf den basischen u. sauren Titer der Wolle ermittelt. Es ergab sich, daſs gleich in der ersten Stunde der Behandlung der Wolle mit neutralen, sauren oder basischen Mitteln eine sehr hohe Steigerung der sauren Eigenschaften eintritt. Bei längerer Behandlung der Wolle tritt eine langsame weitere Zunahme der sauren Eigenschaften ein (auſser bei Behandlung mit Na_2CO_3). Schon durch W. allein werden merkliche Mengen der Wollsubstanz gel. Merkwürdigerweise besitzt aber auch nach längerem Kochen mit W. die zurückgebliebene Wolle noch etwa dieselbe Basizität wie zuvor, nur die Acidität ist erhöht. Ähnlich verhält sich die mit HCl und die mit NH_3 behandelte Wolle. Dagegen wird bei der Einw. von Na_2CO_3 nur in der ersten Zeit das Verhältnis der sauren und basischen Eigenschaften der Wolle zueinander verändert. Zur Erklärung nehmen Vff. an, daſs bei der Hydratation der Wolle mit Na_2CO_3 die Spaltungsstücke gel. werden, so daſs in der rückständigen Wolle das Verhältnis von Basizität zu Acidität nicht gestört erscheint, daſs hingegen bei der Hydratation mit W., HCl oder NH_3 entweder bei fortgesetztem Kochen nur basische, in Lsg. gehende Bestandteile der Wolle abgespalten werden, somit der zurückbleibende Teil relativ saurer wird, oder (was wahrscheinlicher ist) daſs hier überhaupt nicht die Hydratisierung von laktim-, bezw. laktamartigen Gruppen, sondern eine Auflösung laktonartiger Bindungen erfolgt.

Die mit W., NH_3, Na_2CO_3 oder HCl behandelte Wolle gibt sowohl die Rk. mit Diazobenzolsulfonsäure, als auch die MILLONsche Rk. viel stärker als nicht behandelte Wolle. Da beide Rkk. auf dem Vorhandensein von Phenolhydroxylen

beruhen, so ließe sich dieser Befund ebenfalls durch die Annahme der Auflösung laktonartiger Bindungen (zwischen Carboxyl und Phenolhydroxyl) erklären.

Beim Färben der verschieden behandelten Wollproben in neutraler Lsg. von Kristallviolett und von Kristallponceau ergab sich zunächst die volle Gleichwertigkeit der Färbungen der unbehandelten Wolle mit jenen der mit W., NH_3 oder Na_2CO_3 behandelten Wolle. Nur war die Seifenechtheit der mit Kristallviolett gefärbten Proben im Vergleich zur ursprünglichen Wolle geringer. Auf der mit HCl behandelten Wolle war die Färbung mit Kristallviolett nur mittelmäßig und sowohl diese wie die Ponceaufärbung nicht seifenecht.

Bei der Behandlung der Wolle mit A. und H_2SO_4 in der früher angegebenen Weise behält die Wolle, wie die Vff. jetzt festgestellt haben, S. so energisch zurück, daß sie durch Waschen mit k. W. nicht mehr entfernt werden kann; durch kohlensaures Ammonium kann die S. indessen wieder vollständig aus der Faser entfernt werden. Man kann also von einer einfachen Salzbildung, der B. schwefelsaurer Wolle, sprechen. (Monatshefte f. Chemie **27**. 225—35. 18/4. [1/2.*].) PRAGER.

E. Grandmougin, *Zur Erzeugung brauner Töne auf der Faser durch Oxydation organischer Basen.* Ersetzt man das Anilin bei dem Ferrocyananilinschwarzverf. von PRUD'HOMME durch *p-Aminophenol*, so läßt sich nach den Beobachtungen des Vfs. ein tiefes Braun herstellen, das sich weiß und bunt ätzen läßt; die Seifenechtheit läßt etwas zu wünschen übrig. Die Diamine, von denen viele bei der Oxydation auf der Faser ein Braun liefern, lassen sich zu dem Verf. nicht anwenden, da sie mit Prussiat ausfallen; die Monoacylderivate der Diamine verhalten sich indessen wie Anilin und können daher als Prussiatklotzfarbe dienen; Acetyl-m-phenylendiamin gibt z. B. oxydiert ein Bisterbraun, Acetyl-p-phenylendiamin ein Olivebraun; doch ist das Resultat in vielen Fällen schwankend, im Gegensatz zum Anilinschwarz, dessen Ausfall immer gleich ist. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 141 bis 142. 15/4. Zürich. Polytechnikum. Chem.-techn. Lab.) PRAGER.

Ed. Graefe, *Zur Kenntnis des Schwelgases.* Vf. bespricht zunächst die Best. der Bestandteile des Schwelgases (dampfförmige KW-Stoffe, CO_2, H_2S, ungesättigte KW-stoffe, O, CO, H, CH_4, N), besonders die des H_2S durch Titration mit Jod u. die des H. Bei letzterer liefert die Best. mit Palladiummohr höhere Werte als die Verbrennung von H + CH_4 in der Explosionspipette, was sich durch den Gehalt des Schwelgases an Methanhomologen erklärt. — Durch Extraktion einer Schwelkohle u. trockene Dest. der ursprünglichen Kohle, des Extraktes u. des erschöpften Materiales sucht Vf. zu ermitteln, inwiefern die verschiedenen Bestandteile an der Gasbildung beteiligt sind. Es ergab sich, daß CO_2 und H hauptsächlich von der eigentlichen Kohlensubstanz geliefert werden, während CO und Methanhomologen größtenteils durch Dest. des Bitumens entstehen. Letztere sind jedoch nicht primäre Spaltungsprodd., sondern entstehen erst durch Zers. der Destillationsprodd. an den h. Gefäßwänden. Es wird also im Großen bei sehr heißem Ofengang oder bei längerem Verweilen der Teerdämpfe im Ofeninnern eine Verringerung der Teerausbeute unter Verbesserung der Qualität des Schwelgases auftreten, so daß die Best. der Methanhomologen ein Bild über die mehr oder weniger günstige Wirkungsweise eines Schwelofens liefert. Der S-Gehalt der Schwelereiprodd. ist nicht ausschließlich durch Markasitvorkommen bedingt, da sowohl das extrahierte Bitumen, wie die eigentliche Kohlensubstanz S-haltig ist.

Das Schwelgas wird bis jetzt vor allem zur Heizung der Schwelöfen, ferner für motorische Zwecke verwendet. KREY schlug vor, den CO-Gehalt durch Überführung in Ameisensäure zu verwerten, ERDMANN, den H_2S mit Kreosot-Natron zu Phenol und NaSH umzusetzen. Die Zers. des Phenolats kann auch mit CO_2 ge-

schehen, die man aus dem Schwelgas durch Absorption mit einfach entwässertem Na_2CO_3 erhält: $Na_2CO_3 \cdot H_2O + CO_2 = 2NaHCO_3$. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ absorbiert CO_2 nur unvollkommen, wasserfreies Salz überhaupt nicht. Die dampfförmigen KW-stoffe könnten nach KREY durch Absorption mit Lösungsmitteln (Paraffinöl), nach COLEMANN durch Kompression gewonnen werden. Vf. versuchte dies durch starke Abkühlung und erhielt 3,18 % Kondensat mit 0,44 % S und $D^{17,5}$. 0,736, wahrscheinlich aus Bzl., Hexan, Pentan etc. bestehend. (J. f. Gasbel. **49**. 215—19. 10/3.; nach Braunkohle **1905**. 381. Webau.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12l. Nr. 169644 vom 10/9. 1904. [5/4. 1906].

Eugen Moll, Linden vor Hannover, *Vorrichtung zum Eindampfen von Sole bei gleichzeitiger Gewinnung hochgespannten Dampfes.* Diese Vorrichtung zum Eindampfen von Sole bei gleichzeitiger Gewinnung hochgespannten Dampfes besteht aus einem Erhitzer zum Vorwärmen der Sole u. dem höher als dieser u. von ihm vollständig getrennt liegenden eigentlichen Verdampfer, in welchen die Sole ununterbrochen übertritt. Dabei steht der Verdampfer mit dem Erhitzer lediglich durch eine dem Übertritt der Sole in den Verdampfer dienende Leitung in Verbindung, welche mit einem Drosselungsorgan versehen ist, um einerseits den Rückfluſs von Sole aus dem Verdampfer in den Erhitzer und dadurch die Ausscheidung von Salz in diesem zu verhindern und andererseits den Zu- und Abfluſs von Sole ohne Anwendung von Wasserstandsgläsern oder anderer Sicherheitsvorrichtungen zu regeln. Die Verdampfung in einer solchen Einrichtung wird in der Weise praktisch ausgeübt, daſs in den direkt befeuerten Erhitzer Sole gepumpt wird, bis er ganz gefüllt ist. Das darüber befindliche Drosselungs- oder Rückschlagsventil wird nun so eingestellt, daſs der Ausfluſs gedrosselt ist. Die Anbringung dieses Ventils hat weiter den Vorteil, daſs jederzeit ohne Wasserstandsvorrichtungen genau festgestellt werden kann, ob der Zufluſs von Sole zum Vorwärmer der gleiche bleibt, denn sobald die den Zufluſs bewirkende Druckpumpe nicht mehr soviel Sole pumpt als notwendig, geht der vom Manometer angezeigte Druck zurück oder steigt im entgegengesetzten Falle. Das Ventil kontrolliert aber ebenso sicher auch den Abfluſs. Hört er durch Verstopfen auf, oder wird er aus demselben Grunde kleiner, so ist dies sofort am Druck im Kessel zu sehen. Das Ventil gewährleistet mit Sicherheit auch weiterhin aus demselben Grunde, daſs der Vorwärmer bei einiger Aufmerksamkeit seitens des Kesselwärters stets mit Sole voll angefüllt ist. Der unzuverlässige Wasserstandsanzeiger kann somit in Wegfall kommen.

Manometer sind auch bei Salzlsgg. mit Sicherheit arbeitsfähig zu erhalten, da man das zum Manometer führende Rohr vollständig umkleiden kann, so daſs sich die Sole darin nicht abkühlt und Salz ausscheidet. In dem Verdampfer tritt eine sehr rasche Dampfentw. ein, die Dampf von höherer Spannung, 4 Atmosphären oder noch mehr ergibt, welcher mit Vorteil zu anderen Zwecken, vorzugsweise zur Beheizung von Röhrenpfannen zum Versieden von Sole verwendbar ist.

Kl. 12q. Nr. 169787 vom 8/10. 1903. [2/4. 1906].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Aminoalkylestern.* Die nach den Patenten 169746 und 169819 erhältlichen

Aminoalkohole ergeben, wie schon im Patent 169746 (vgl. S. 1584—86) angegeben, beim Acidylieren Verbindungen, die durch örtlich anästhesierende Eigenschaften ausgezeichnet sind. Die Darst. der acidylierten Derivate (Ester) geschieht nach den üblichen Methoden: 1. Indem man die gemäſs den Patenten 166746 u. 169819 erhältlichen Aminoalkohole mit einem Säurechlorid behandelt (vgl. BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **73**. 493; SCHOTTEN-BAUMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2445; **19**. 3219), a) in Ggw. von Pyridin (EINHORN, LIEBIGs Ann. **301**. 7), b) in einfacher Weise, indem man das betreffende Säurechlorid in äther. oder benzolischer Lsg. mit dem Aminoalkohol vermischt. 2. Indem man die Base in benzolischer Lsg. mit Benzoesäureanhydrid behandelt (WILLSTÄTTER). Die Patentschrift beschreibt die Darst. einer Reihe Benzoylderivate und deren Chlorhydrate, (*Dimethylaminotrimethylbenzoylcarbinol*, $(CH_3)_2 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C : O \cdot C_6H_5$, *Dimethylaminodimethylphenylbenzoylcarbinol*, *Dimethylaminodimethyläthylbenzoylcarbinol*, *Dimethylaminodimethylpropylbenzoylcarbinol*, *Dimethylaminodimethylisoamylbenzoylcarbinol*, *Dimethylaminomethyldiäthylbenzoylcarbinol*, *Dimethylaminodimethylbenzylbenzoylcarbinol*), die bereits bei Pat. 169746 erwähnt sind und die folgenden Cinnamyl-, Isovaleryl- und Acetylderivate:

Dimethylaminotrimethylcinnamylcarbinolchlorhydrat, $HCl,(CH_3)_2 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C : O \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, aus *Cinnamylchlorhydrat* u. *Dimethylaminotrimethylcarbinol*, aus A. groſse Täfelchen, F. 208°, zl. in w. absol. A., weniger l. in k. A.; l. in Aceton. — *Dimethylaminodimethyläthylcinnamylchlorhydrat*, aus Ä.-A. glänzende Blättchen, F. 203°, zll. in absol. A., sll. in W.; besitzt einen sehr bitteren Geschmack und stark anästhesierende Wrkg. — *Dimethylaminodimethylisobutylcinnamylcarbinolchlorhydrat*, aus Ä.-A., groſse Blättchen, F. 185°, ll. in A. und in Aceton. — *Dimethylaminodimethylisoamylcinnamylcarbinolchlorhydrat*, aus Aceton + wasserfreiem Ä. schöne prismatische Nadeln, F. 104°. — *Dimethylaminodimethylbenzylcinnamylcarbinolchlorhydrat*, kleine leichte Blättchen, sll. in A. und in Aceton, F. 150°. — *Dimethylaminotrimethylisovalerylcarbinolchlorhydrat*, $HCl,(CH_3)_2 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C : O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus dem entsprechenden Carbinol u. *Isovalerylchlorid*, groſse Blättchen, die sich fettig anfühlen, von bitterem und frischem Geschmack und schwachem Geruch, löst sich sehr gut in den meisten Lösungsmitteln, auſser in Bzn. und in Ä. — *Dimethylaminodimethyläthylisovalerylcarbinolchlorhydrat*, groſse, sich fettig anfühlende Blättchen von frischem Geschmack, leicht anästhesierend, erweichen bei 120° und schmilzt bei 203°. — *Dimethylaminodimethylphenylisovalerylcarbinolchlorhydrat*, $HCl,C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C : O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, feine Nadeln, l. in fast allen Lösungsmitteln, aus Ä.-A. feine, glänzende Nadeln, von schwachem Geruch, F. 180°. — *Diäthylcarbaminsäureester des Dimethylaminodimethyläthylcarbinolchlorhydrats*, $HCl,C_2H_5 \cdot CH_3 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C : O \cdot N(C_2H_5)_2$, aus *Diäthylcarbaminsäurechlorid*, $Cl \cdot OC \cdot N(C_2H_5)_2$ und *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol* durch Erhitzen im Wasserbade; die Base siedet bei 135—140° und 41 mm Druck; das aus ihr durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure erhaltene Chlorhydrat bildet, aus A. und wasserfreiem Ä. umkristallisiert, glänzende Nadeln oder Blättchen, l. in den neuesten Lösungsmitteln; F. 144° unter Zers. — *Dimethylaminodimethyläthylacetylcarbinol*, $C_2H_5 \cdot CH_3 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C : O \cdot CH_3$, aus dem entsprechenden Carbinol u. *Essigsäureanhydrid*; der freie Ester, Kp_{32}. 80—85°, riecht schwach nach Essigsäure und färbt sich unter gleichzeitiger Zers. schnell an der Luft. — *Dimethylaminodimethyläthylisovalerylcarbinol* besitzt starken Heringsgeruch, wasserhell, Kp_{32}. 128°.

Bibliographie.

Bauer, H., Geschichte der Chemie. Teil 1: Von den ältesten Zeiten bis zur Verbrennungstheorie von Lavoisier. Leipzig 1905. 12. 94 SS. Leinenband. Mark 0,80.

Baeyer, A. v., Gesammelte Werke: Herausgegeben zur Feier des 70. Geburtstages des Autors von seinen Schülern und Freunden. 2 Bände. Braunschweig 1905. gr. 8. 1122 und 1194 SS. mit 1 Bildnis und Figuren. Mark 16.

Bergeat, A., Die Erzlagerstätten. Unter Zugrundelegung der von A. W. STELZNER hinterlassenen Vorlesungsmanuskripte u. Aufzeichnungen bearbeitet. 2. Hälfte Abteilung I. Leipzig 1905. Lex. 8. SS. 471—812 mit 2 Tafeln und 65 Abbildungen. Mark 12.

1. Hälfte. 1904. mit 1 Karte und 100 Abbildungen. Mark 12,50.

Bernthsen, A., Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie. 9. Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit **E. Mohr**. Braunschweig 1906. 8. XXI und 637 SS. Mark 11.

Candy, H. C. H., Introduction to Chemical Analysis. London 1905. 8. 126 pg. cloth. Mark 3,70.

Doyer van Cleeff, G., Handleiding bij het qualitatief scheikundig Onderzoek. I: Onderzoek van Zouten. 6. druk. Utrecht 1905. 8. VIII und 69 pg. mit 1 Tabelle. Mark 1,50.

Ducros, F., Contribution à l'étude des constantes physiques du Lait. Montpellier 1905. gr. in-8. 59 pg. Mark 3.

Findlay, A., Physical Chemistry and its Applications in Medical and Biological Science. London 1905. 8. 68 pg. cloth. Mark 2,20.

Fränkel, S., Die Arzneimittelsynthese auf Grundlage der Beziehungen zwischen chemischem Aufbau u. Wirkung. 2., umgearbeitete Auflage. Berlin 1906. 8. XX und 761 SS. Leinenband. Mark 16.

Gaillard, G., Recherches sur le temps que la précipitation met à apparaître dans les solutions d'Hyposulfite. Paris 1905. 8. 78 pg. av. figures. Mark 3.

Girard, A. L., Les Boissons. Vins, bière, vinaigre, alcools, liqueurs. Paris 1905. 12. av. figures. cart. Mark 1,50.

Graetz, L., Die Elektrizität und ihre Anwendungen. 12. Auflage. Stuttgart 1906. gr. 8. XVI und 659 SS. mit 595 Figuren. Mark 7.

— Kurzer Abrifs der Elektrizität. 4., vermehrte Auflage. Stuttgart 1906. gr. 8. VIII und 194 SS. mit 167 Figuren. Leinenband. Mark 3.

Halphen, G., La pratique des Essais commerciaux et industriels. 2. édition, revue et augmentée par **V. Arnould**. Volume II: Matières minérales. Paris 1905. 12. 363 pg. av. 50 figures. cart. Mark 4,50.

Vol. I (Matières organiques). 1904. 358 pg. av. 103 fig. cart. Mark 4,50.

Hofmeister, F., Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht der Mediziner. 2., vervollständigte Auflage. Braunschweig 1906. 8. VIII u. 136 SS. Mark 3,50.

Treadwell, F. P., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 4., vermehrte und verbesserte Auflage. (2 Bände.) Band I: Qualitative Analyse. Wien 1905. 8. mit 1 Spektraltafel und 14 Figuren. Mark 8.

Wells, H. L., Textbook of Chemical Arithmetic. New-York 1905. 8. VII and 169 pg. cloth. Mark 6.

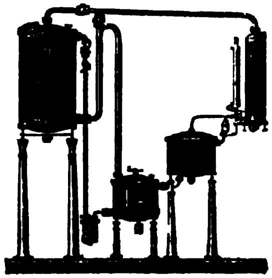
Schlufs der Redaktion: den 7. Mai 1906.

Carl Postranecky, Dresden-Löbtau.

Apparate- und Maschinenbauanstalt, Kupferschmiede – Kesselschmiede.

—— Apparate —— [105]

für die chemische Gross- und Klein-Industrie.



Extraktions-Apparate für Laugen,
fast ohne Lösungsmittelverlust arbeitend,
D. R.-Pat. a.

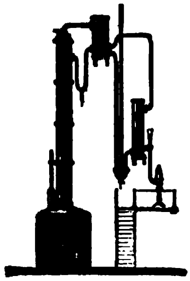
Vakuum-Apparate

Verdampf-Apparate

Extrakteure für alle Zwecke

Rektifizier-Apparate

Dampf-Kochkessel aller Art etc. etc.



Qualitäts-Hartguss, Säurebeständig. Guss

—⊱ 35 jährige Erfahrung. ⊰—

Mahlmaschinen
aller Art
für Erze, Kiese, Düngestoffe,
Zelluloid, Getreide etc.

Fabrik-Marke.

Apparate:
Autoklaven, Retorten und Schalen.
Eindampfpfannen, Nutschen etc.

Hydraulische Pressen. Pumpen und Akkumulatoren.

Hartgusswerk u. Maschinenfabrik A.-G. Dresden-Löbtau.

Vorarbeiter,
intellig., zuverlässig und nüchtern, längere Jahre in einer größeren chem. Fabrik tätig und mit den meisten Apparaten dieser Industrie vertraut, sucht als Vorarbeiter, Aufseher, Lagerverwalter oder ähnliche, mögl. Lebensstellung. Off. u. U. G. 927 an Haasenstein & Vogler, A.-G., Köln.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer Eigenschaften und ihrer Bedeutung.

77 Seiten. gr. 8. 1896.

Preis 2 Mark

Dr. Landenberger,
Chemiker und Patentanwalt,
[68] **BERLIN SW. 19,** Leipzigerstr. 56.
Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und Warenzeichen im In- u. Auslande.
Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

R. Friedländer & Sohn, Berlin.

In unserem Kommissions-Verlag ist soeben erschienen:

Die neue Lösungs- und elektrochemische Theorie.

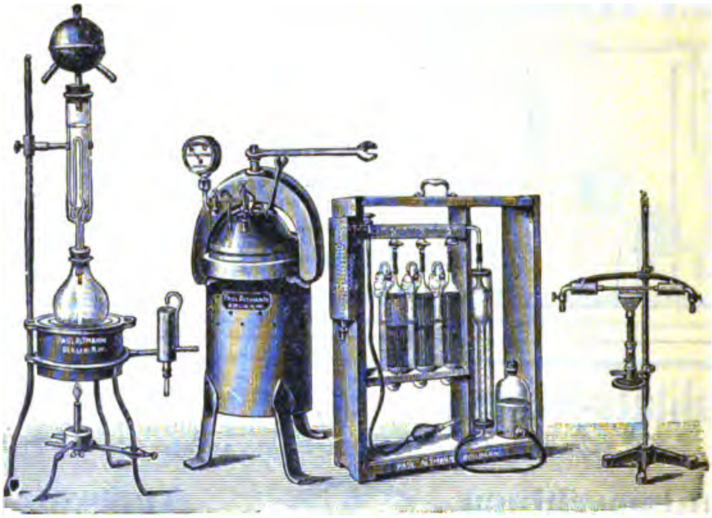
Experimentelle Widerlegung der herrschenden „Elektrolytisch. Dissociationstheorie“ vom Standpunkte der Problemtheorie.
Der neuen konstanten Valenzlehre Schlußsteinlegung
von
Ludwig Zeschko,
Verf. von „Neue chemische Theorie“.
I.
35 Seiten in 8. Preis 1 Mark.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei



[83]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Berliner Porzellan-Manufaktur
Conrad, Schomburg & Co.

G. m. b. H. Fabrikmarke B.P.M. Teltow.

NEU! NEU!

Feuerfest. Säurefest.

Berliner techn. Hartporzellan

für chemisch-technische und pharmazeutische Zwecke.

Abdampfschalen, Kasserollen, Kochbecher, Mensuren, Mörser, Röhren, Schmelztiegel, Salbenkruken, Spatel, Standkruken mit und ohne Schrift, Trichter etc.

Spezialität:

Pyrometerporzellan Dr. Conrad. Pyrometerrohre, Tiegel etc.

Wer liefert

Superphosphat

auf Jahresabschluß und zu welchem Preis? Gefäll. Angebote unter **K. M.** befördern **Poszonyi & Berger, Berlin,** Kochstr. 3.

Labor.-Einrichtung

inkl. analyt. Waage

gebraucht, aber gut erhalten, zu **kaufen gesucht**. Offerten m. Preis unter **F. K. 4301** an Rudolf Mosse, Karlsruhe i. B.

Hierbei ein Prospekt der Verlagsfirma **Ferdinand Enke in Stuttgart** betreffend: **Thomsen, Thermochemische Untersuchungen.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. - Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem Lab
HARVARD COLLEGE LIBRARY
JUN 14 1906
CAMBRIDGE, MASS.

Nr. 22. — S. 1685—1724. — 1906. Bd. 1. — 30. Mai.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Anorganische Chemie.

Organische Chemie.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
JUN 14 1906
CAMBRIDGE, MASS.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 22. 30. Mai.

Apparate.

A. Villiers, *Druckregler*. Mit Hilfe dieses App. soll es nach den Angaben des Autors möglich sein, ein Gas, das sich mit wechselndem Druck entwickelt, unter einen bestimmten und absolut konstanten Druck zu bringen. Dieser Zweck soll erreicht werden durch geeignete Verwendung eines den Hauptteil des App. ausmachenden, in einfacher Weise angeordneten Schwimmers, dessen Bewegungen durch die Niveaudifferenz einer Fl. in zwei kommunizierenden Gefäfsen beeinflufst werden. Die Ausführungen des Vfs. sind durch Abbildungen ergänzt. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 88—90. 15/3.) HÖNIGSBERGER.

A. Villiers, *Temperaturregulator*. Die Regelung der Temperatur wird durch die Ausdehnung eines Quecksilberfadens derart bewirkt, dafs unter Anwendung einer geeigneten Abschlufsvorrichtung der Zuflufs des Gases für einige Zeit gänzlich abgestellt wird. Bezüglich der Einfachheit und Wirksamkeit dieser Abschlufsvorrichtung unterscheidet sich der App. von anderen, bei denen der gleiche Effekt mit Hilfe von Kautschukmembranen oder Ventilen, die beide grofse Nachteile im Gefolge haben, herbeigeführt wird. — Sie sei kurz beschrieben: Auf der Oberfläche des Quecksilberfadens schwimmt ein dünnes und sorgfältig geschliffenes Glasscheibchen, das infolge der Kraftwrkg. des sich ausdehnenden Quecksilbers an die untere Öffnung des verjüngten und ebenfalls sorgfältig abgeschliffenen Gaszuleitungsrohrs angeprefst wird.

Vf. beschreibt aufserdem noch einen Temperaturregler mit zwei Fll., die eine Aceton, die andere Quecksilber, der eine noch exaktere Regelung ermöglichen soll. Die Abhandlung bringt zu den einzelnen Ausführungen verschiedene Abbildungen. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 90—96. 15/3.) HÖNIGSBERGER.

K. Beck, *Apparat zur schnellen und kontinuierlichen Entwicklung von Wasserdampf*. Das der Wasserleitung entnommene W., welchem mittels einer KÖRTINGschen Zerstäubungsdüse S (Fig. 54) eine grofse Oberfläche erteilt wird, verdampft in dem mittels eines Ringbrenners geheizten Kessel H, während das überschüssige und kondensierte W. ständig durch T abfliefst, u. der Dampf durch den Tubus D entweicht. Der Wasserverschlufs bei R oder ein daselbst angebrachtes, mit W. gefülltes U-Rohr verhindert das Entweichen des Dampfes durch T. Der aus Bronzegufs hergestellte App. ist mittels eines aufgeschraubten Ringes abgedichtet, enthält keine Lötstellen und ist gegen Überhitzung durchaus unempfindlich. Er kann direkt oder mittels eines Druckschlauches, bezw. Bleirohres an die Wasserleitung angeschlossen werden und ruht im letzteren Falle auf einem Dreifufse.

Um einen Dampfstrom zu erzeugen, läfst man zunächst wenig W. in den zuvor angeheizten App. fliefsen. Ist die Dampfentw. einmal lebhaft im Gange, so kann man den Wasserhahn weiter öffnen; erst bei starker Vermehrung des Wasserzuflusses erhält man statt des Dampfstromes heifses Wasser von ca. 80°.

Durch entsprechende Regulierung der Gas- u. Wasserzufuhr kann man den Dampf auch überhitzen. Die Herst. des App. hat F. HUGERSHOFF in Leipzig übernommen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 758—59. 27/4. Leipzig. Lab. f. angew. Chemie der Univ.) HAHN.

Richard Sisson Bowman, *Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Flüssigkeiten mit Äther.* (Fig. 55.) Die zu extrahierende Fl. füllt Kolben *A* bis zum

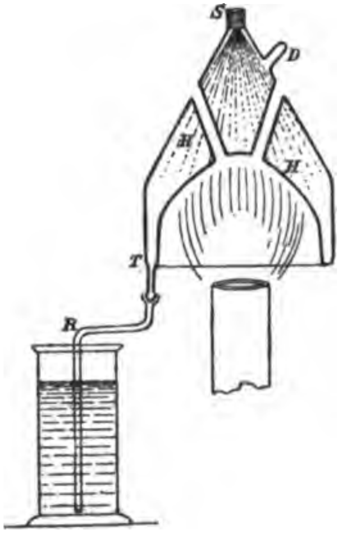


Fig. 54.

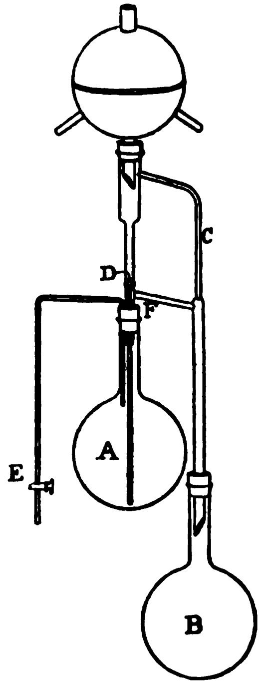


Fig. 55.

Beginn des Halses (an Stelle des Kolbens kann auch ein weites Reagierrohr treten); $^1/_4$—$^1/_3$ ihres Volumens an Ä., mit welchem die Fl. extrahiert wird, kommt in Gefäfs *B*, das durch Wasserbad oder elektrisch erhitzt wird; der verdampfende Ä. geht über *C*, wird oben kondensiert, fliefst im inneren Rohr *D* zurück und sammelt sich hier zu einer Säule, welche durch die Fl. in *A* aufsteigt, sich an der Oberfläche der Fl. sammelt und endlich durch *F* nach *B* zurückfliefst. Am Schlufs wird der Hals der Flasche mit Ä. gefüllt. Steht die Äthersäule in *D* nun etwas höher, als *F* liegt, so kann durch Öffnung von *E* der Hals entleert werden, und *A* kann nun mit frischer zu extrahierender Fl. beschickt werden. Die Einfachheit und Bequemlichkeit in Konstruktion und Handhabung, der geringe Gebrauch an Ä., die Anwendbarkeit von Bzl., Lg. oder anderer mit W. unmischbarer Fll. von geringerem spezifischen Gewicht als 1 sind offenliegend. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 24—26. 29/1.*) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Paul Saurel, *Über die Verschiebung von Gleichgewichten von univarianten und bivarianten Systemen.* Der Inhalt dieser rein mathematischen Abhandlung ist im Referat nicht wiederzugeben. Es sei auf das Original verwiesen. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 108—16. Febr. 1906. [11/12. 1905.] New-York.) SACKUR.

P. Walden u. M. Centnerszwer, *Über die Molekulargröfsen einiger Salze in Pyridin.* Bei Bestst. der Mol.-Geww. anorganischer Salze in Pyridinlsgg. hatte J. SCHROEDER (Z. f. anorg. Ch. **44**. 1; C. **1904**. II. 454) für manche von ihnen [$HgBr_2$, HgJ_2, $Hg(CN)_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$] statt der zu erwartenden Siedepunktserhöhungen — Siedepunktserniedrigungen beobachtet. Diese, der osmotischen Lösungstheorie widersprechenden Tatsachen veranlafsten die Vff., seine Messungen zu wiederholen. — Als Lösungsmittel benutzten sie das reinste käufliche Präparat „Pyridin KAHLBAUM", Kp_{760}. 115,2°, dessen Siedekonstante, bezogen auf 100 g des Solvens, $k = 27,1$ gefunden wurde. Der Zahlenwert dieser Konstante wird durch geringe Beimengungen höherer Homologen des Pyridins, ebenso wie durch Wasserspuren, sehr wesentlich beeinflufst. Die von SCHROEDER für mehrere Quecksilbersalze beobachtete anomale Erniedrigung des Kp. konnte in keinem Falle beobachtet werden. Zwar gab das aus Bzl. und Aceton umkristallisierte $KHgJ_3$ regelmäfsig Erniedrigungen des Kp., es konnte aber festgestellt werden, dafs dieses Salz 1 Mol. Kristallwasser enthielt (PAWLOW), und dafs dieser geringe Wassergehalt die beobachteten Siedepunktserniedrigungen allein verursachte. Die untersuchten Quecksilbersalze [$HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, $Hg(CN)_2$, $Hg(C_2H_5)Cl$, $KHgJ_3$], die alle schlechte Elektrolyte sind, zeigten in verd. Lsgg. normale Mol.-Geww.; mit zunehmender Konzentration trat aber eine Abnahme ihrer Molekulargröfse ein, die entsprechenden i-Werte wurden >1, trotzdem die geringe elektrolytische Dissociation ebenfalls abnahm. Binäre Elektrolyte, wie $Ag(NO_3)$ und $N(C_2H_5)_4J$, welche gute Stromleiter sind, zeichneten sich dadurch aus, dafs ihre Molekulargröfsen in konz. Lsgg. erheblich gröfser, als die normalen waren. Überhaupt war das Verhalten der Salze in Pyridin ähnlich demjenigen der Elektrolyte im fl. SO_2. Zum Schlufs versuchten Vff., die in Pyridin- u. SO_2-Lsgg. beobachteten Anomalien der Mol.-Geww. mit der von JONES u. GETMAN formulierten Hydratationshypothese rechnerisch in Einklang zu bringen. (Z. f. physik. Ch. **55**. 321—43. 24/4. Riga. Polytechn.) v. ZAWIDZKI.

M. Centnerszwer u. A. Pakalneet, *Die kritischen Drucke der Lösungen.* In Forts. der Unterss. über kritische Erscheinungen in verd. Lsgg. (S. 1133) hatten Vff. mit dem ALTSCHULschen App. die kritischen Drucke *äth. Lsgg. von Triphenylmethan* bestimmt. Dabei fanden sie, dafs die kritischen Konstanten des reinen *Äthers*, $\vartheta = 194,3°$, $\pi = 36,2$ Atm., von dessen Volumen nahezu unabhängig waren. Dagegen entsprach in allen Lsgg. einer Vergröfserung des Volumens stets eine Vergröfserung der Temperatur wie auch des Druckes. Diese Lsgg. schwer flüchtiger Substanzen in Äther repräsentierten den Fall der retrograden Kondensation erster Art. Ihre Grenzkurven wiesen im kritischen Teil einen nahezu geradlinigen Verlauf, dessen Länge sich stetig mit der Konzentration der Lsgg. vergröfserte. Die Erhöhung des kritischen Druckes war, ebenso wie die Erhöhung der kritischen Temperatur, proportional der Konzentration der Lsgg. Die relative Dampfdruckerniedrigung und folglich auch die Siedepunktserhöhung war in der kritischen Gegend gleich Null. Die Grenzkurven aller Lsgg. desselben

Stoffes vereinigten sich zu einer einzigen Kurve, mit dem Anfangspunkt im kritischen Punkte des Lösungsmittels. Die Gleichung dieser Grenzkurve lautete:

$$\pi = \pi_0 + A(\vartheta - \vartheta_0).$$

Ihre Konstante A, die den Richtungskoeffizient der Grenzkurve darstellte, war gleich dem Verhältnis der molekularen Erhöhung des kritischen Druckes zur molekularen Erhöhung der kritischen Temperatur. (Z. f. physik. Ch. **55**. 303—14. 24/4. Riga. Polytechnikum.) v. ZAWIDZKI.

J. E. Trevor, *Über Löslichkeitskurven.* In einem Zweiphasensystem ist die Löslichkeit eines Stoffes von Druck und Temperatur abhängig, in einem Dreiphasensystem dagegen nur von einer Variablen, der Temperatur. Es werden die für solche Dreiphasensysteme gültigen Gleichungen der Löslichkeitskurven mathematisch abgeleitet und diskutiert. Die Ergebnisse müssen im Original nachgelesen werden. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 99—107. Febr. 1906. [Dez. 1905.] Cornell. Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

H. Erdmann, *Über einige Eigenschaften des flüssigen Stickstoffs.* Mit Hilfe eines vom Vf. konstruierten, im Original beschriebenen App. läfst sich jetzt Stickstoff, der als Gas auf 100 Atmosphären komprimiert in den Handel kommt (seitens der Sauerstoffwerke, Berlin), im Laboratorium literweise fl. erhalten; er stellt nach Filtration durch ein trockenes Faltenfilter eine sehr leicht bewegliche, klare, farblose Fl. dar. Eisstückchen und absol. A. sinken darin, sobald Temperaturausgleich eingetreten und die stürmische Gasentw. vorbei ist, im Gegensatz zum Verhalten in fl. Luft unter. Diese Erscheinung stimmt besser zur Angabe von RAMSAY und DRUGMAN über die D. des fl. N (0,7914 beim Kp.), als zur Angabe von DEWAR (0,850). Der fl. N vermag trockenen O, der sich in einem unter gewöhnlichem Druck gefüllten und dann zugeschmolzenen Ballon befindet, in bläulichen Tropfen zu kondensieren (Vorlesungsvers.); er eignet sich infolge dieser niederen Temperatur als weiteres Kühlmittel für das Laboratorium. Kühlt man ein mit reinem N unter vermindertem Druck gefülltes Rohr von aufsen mit fl. N ab, so zeigt das Rohr, mit einem grofsen Induktor verbunden, sehr schön den Übergang des Bandenspektrums (rotviolettes Licht) in das reine Linienspektrum des N (grüngelbes Licht).

Flüssiger N ist ein gutes Lösungsmittel für niedrig sd. Fll.; er mischt sich mit fl. O in jedem Verhältnis. Flüssiges Ozon ist zählöslich im fl. N; beim Überschichten beider Fll. tritt eine Diffusion nur sehr langsam ein; schüttelt man aber kräftig um, so entsteht eine klare, himmelblaue, leicht filtrierbare Lsg. von O_3 in N, die geeignet sein dürfte, das *Molekulargewicht des Ozons* in Lsg. zu bestimmen. Ozon ist mit N-Dämpfen merklich flüchtig. Deswegen und wegen der relativ leichten Kristallisierbarkeit des N würde sich die kryoskopische Methode mehr empfehlen. Aus solchen Unterss. läfst sich vielleicht ein Rückschlufs auf das Mol.-Gew. des fl. N ziehen. Dieses ist von Interesse, weil N wegen seiner Indifferenz für mittlere Drucke Ersatzmittel für den H als Urmafs der Temperatur und als Grundlage für alle Volumenverhältnisse der Gase sein könnte, wenn er bei Abkühlung und Erhitzung stets dieselbe Molekulargröfse beibehält. Hat er im fl. Zustand aber ein anderes Mol.-Gew., so wäre das Stickstoffthermometer zu verwerfen, es würde ferner die Frage nach der technischen Bindung des Luftstickstoffs beeinflufst, denn alle Berechnungen über die Ausbeute an Stickoxyden gründen sich auf die Annahme eines N-Moleküls N_2. Der Umstand, dafs fl. N einerseits warmen

Metallen gegenüber sehr leicht im LEIDENFROSTschen Phänomen verharrt, andererseits abgekühltes Glas leicht benetzt und in Kapillaren erhebliche Steighöhen zeigt, kommt den Molekulargewichtsbestimmungen nach verschiedenen Methoden zugute. — Ein brennender Span u. ein brennendes Magnesiumband erlöschen in flüssigem N; eine Mischung von Ca-Gries mit flüssigem N in einem hessischen Tiegel läfst sich durch Einwerfen einer vorher in Brand gesetzten GOLDSCHMIDTschen Zündkirsche in Reaktion bringen; die Entzündung pflanzt sich unter Funkensprühen fort, die ganze M. erglüht und geht in *Calciumnitrid* über, welches mit W. Ströme von NH_3 entwickelt. — Der oben beschriebene *Verflüssiger*, auch zur Kondensation anderer Gase brauchbar, ist von R. GRADENWITZ in Berlin zu beziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1207—11. 21/4.; Chem.-Ztg. **30**. 293—94. 4/4. [12/3.*] Berlin. Anorgan. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

Ch. Maurain, *Dichroismus, Doppelbrechung und Leitvermögen dünner metallischer Schichten, die durch kathodische Zerstäubung erhalten werden.* (cf. S. 306.) Die durch kathodische Zerstäubung erhaltenen Metallblättchen sind anisotrop, stark dichroitisch und haben ein nach den Richtungen hin variierendes elektrisches Leitvermögen, und zwar leitet die Richtung der gröfsten Absorption viel besser als die der schwächsten Absorption. Am stärksten ist diese Anisotropie beim *Wismut* ausgebildet, weniger stark beim *Gold*. Die zwischen Absorption und Dichroismus gefundenen Beziehungen stehen im Einklange mit der elektromagnetischen Lichttheorie. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 870—72. [9/4.*].) SACKUR.

J. M. Bell und **W. C. Taber**, *Die Löslichkeit von Gips in Lösungen von Ammoniumsulfat.* Frühere Beobachtungen, besonders die neuen Messungen von SULLIVAN (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 529; C. **1905**. II. 17), haben gezeigt, dafs die Löslichkeit von Gips in $(NH_4)_2SO_4$-Lsgg. bei 25° zunächst abnimmt und nach Durchlaufen eines Minimums ansteigt. Ein festes Doppelsalz war nicht beobachtet worden, obwohl ältere Forscher ein Salz $CaSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$ beschrieben haben. Es ist daher wahrscheinlich, dafs dieses Salz unterhalb 25° nicht beständig ist. Zur Entscheidung wurden Löslichkeitsbestst. von Gips u. Ammoniumsulfat bei 50° ausgeführt. Die erhaltene Löslichkeitskurve besteht deutlich aus 3 sich schneidenden Teilen. 2 derselben besitzen als Bodenkörper die reinen Salze Gips und Ammoniumsulfat, der dritte mittlere ein Doppelsalz. Durch Analyse liefs sich dessen Zus. wegen der fest anhaftenden Mutterlauge nicht feststellen, wohl aber nach einer von BANCROFT angegebenen Methode (The Journ. of Physical Chem. **6**. 178; C. **1902**. II. 622). Gibt man nämlich zur gesättigten Lsg. wechselnde Mengen der beiden Komponenten, so bleibt die Zus. der Lsg. nur dann konstant, wenn man die Komponenten in dem Verhältnis zugibt, in dem sie im Bodenkörper vorhanden sind. Auf diese Weise wurde die Formel $CaSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ festgestellt. Das entsprechende Doppelsalz mit Na_2SO_4 ist schon von FRITZSCHE 1857 dargestellt worden. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 119—22. Febr. Bur. of Soils. U. S. Department of Agriculture. Washington.) SACKUR.

G. Eberhard, *Spektroskopische Untersuchung der Terbiumpräparate von Dr. G. Urbain.* Die endgültige Bestätigung der Existenz des Tb, das nach vielen vergeblichen Verss. anderer Forscher von URBAIN isoliert und rein dargestellt worden ist (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 521; C. **1905**. II. 1222), durch eine spektroskopische Unters. stand bisher noch aus. Eine solche Identifizierung war um so nötiger, als nach EXNER und HASCHEK das Tb überhaupt nicht existieren sollte. Vf. hat es nun auf Ansuchen von URBAIN unternommen, diese Lücke auszufüllen. Er wurde dabei durch Präparate unterstützt, die von URBAIN geliefert waren und

aus fast reinem Ga, Fraktionen von Ga mit Eu bis Tb, reinem Tb und Tb-Dy u. ähnlichem bestanden. Die mit einem Konkavgitterspektrographen auf einem Film aufgenommenen Linien wurden mit dem Spektrum des Fe verglichen und mit den Messungen von EXNER u. HASCHEK in Beziehung gebracht. Die eingehende Diskussion der Resultate ergibt die Bestätigung für die Existenz des Tb. Anzeichen für die Zerlegbarkeit des Ga sind nicht vorhanden, zwischen Ga und Tb scheint kein weiteres Element zu sein u. Tb nicht zerlegbar zu sein. Die Linien 3523,82, 3676,52, 3703,01, 4005,62, 4278,71 können dazu dienen, Tb in Mineralien etc. nachzuweisen. Tb ist im Sonnenspektrum nicht nachweisbar. Vgl. hierzu die Tabellen im Original. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 384—404. 5/4.)

MEUSSER.

Gerald Tattersall Moody, *Das Rosten des Eisens.* (J. Chem. Soc. London **89**. 720—30. April. — C. **1906**. I. 1526.) SACKUR.

Roger Clark Wells, *Gleichgewichte in Silberchloridlösungen.* Eine frühere Unters. (S. 1053) hatte zu Zweifeln geführt, ob das Massenwirkungsgesetz, bezw. der Satz von der Konstanz des Löslichkeitsprod. in gesättigten Lsgg. von AgCl exakt gilt. Da das vom Vf. ausgearbeitete „nephelometrische" Verf. es gestattet, außerordentlich kleine Konzentrationen (0,0001—0,000001 n.) genau zu messen, so wurden zur Prüfung dieser Frage Verss. mit AgCl in Lsgg. von KNO_3 und wenig HNO_3 (zur Verhütung von Hydrolyse) angestellt. Die Nephelometergläser wurden mit Lsgg. geeicht, die durch Verdünnen 0,001 n. Lsgg. von $AgNO_3$ und KCl hergestellt wurden. Dann konnte mit diesen Gläsern die Ionenkonzentration beliebiger Mischungen von $AgNO_3$ und AgCl bestimmt werden. In 4 verschiedenen Lsgg. wurde auf diese Weise das Löslichkeitsprod. zu 156, 166, 154 und 160 in Mikroäquivalenten bei 23°, also als völlig konstant, gefunden. Das Mittel aller älteren Löslichkeitsbestst. ergibt unter Annahme vollständiger Dissociation den übereinstimmenden Wert von 177.

Zur weiteren Kontrolle wurden aus den verschiedenen Lsgg. Konzentrationselemente aufgebaut und nach der Kompensationsmethode gemessen. Die Potentialdifferenzen wurden berechnet sowohl aus dem Verhältnis der $Ag^{\cdot}$-Ionen, wie dem der Cl'-Ionen. Das Mittel beider Berechnungen stimmt fast völlig mit dem gefundenen Werte überein. Man kann also mit Sicherheit aussagen, daß für schwer lösliche starke Elektrolyte, wie AgCl, das Massenwirkungsgesetz strenge Gültigkeit besitzt. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 79—92. Febr. 1906. [Dez. 1905.] Univ. of Pennsylvania.) SACKUR.

F. E. Gallagher, *Legierungen von Antimon und Zinn.* REINDERS hat das Schmelzpunktdiagramm der Sb-Legierungen aufgenommen und Verbb. Sb_4Sn_3 oder Sb_5Sn_4 und ferner SbSn angenommen (Z. f. anorg. Ch. **25**. 113; C. **1900**. II. 709). VAN BIJLERT hatte dagegen an Stelle der letzteren eine feste Lsg. vermutet (Z. f. physik. Ch. **8**. 843; C. **91**. II. 834). Zur Beseitigung dieser Unsicherheit hat Vf. eine eingehende mkr. Unters. der Sb-Sn-Legierungen vorgenommen und auch Abkühlungskurven mit dem Thermoelement aufgenommen. Es zeigte sich, daß Sb u. Sn keine chemischen Verbb., sondern feste Lsgg., die α-, β-, γ- und δ-Kristalle, bilden. Die Umwandlungspunkte 430 und 243° wurden in Übereinstimmung mit REINDERS gefunden, an Stelle des von diesem angegebenen Punktes 310° wurde 319° festgestellt. Als Ursache dieser Differenz ergab sich, daß die Art der Erstarrung von ihrer Geschwindigkeit abhängt, u. daß sich unter Umständen instabile Systeme bilden. So sind die β-Kristalle unterhalb 313° unbeständig, setzen sich jedoch äußerst langsam um. Diese Umwandlung der festen Kristalle wurde

durch wochenlanges Anlassen der erstarrten Schmelzen verfolgt und beobachtet. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 93—98. Febr. Cornell Univ.) SACKUR.

Organische Chemie.

Giacomo Ponzio, *Über die Eigenschaften des Tetrabromkohlenstoffs.* Zur Darst. von CBr_4 empfiehlt Vf. nach WALLACH (LIEBIGs Ann. **275**. 147) 10 g Aceton in 10 l W. mit 180 g Br und 1500 ccm einer 30%ig. NaOH-Lsg. zu versetzen. (Ausbeute an CBr_4 32—33 g.) Dasselbe entsteht auch durch Einw. von Natriumhypobromit auf das *Diacetyldioxim* (Ausbeute 5 g CBr_4 aus 5 g $CH_3C:NOHC:NOHCH_3$) aus *Methyläthylketoxim*, aus *Isonitrosomethyläthylketon* und aus *Isonitrosokampfer*. Beim Erhitzen mit W. im Einschmelzrohr ist CBr_4 bei 100° stabil; bei 200° zers. es sich vollständig in CO_2 u. HBr. Bei 100° wirkt auch absol. A., entgegen BOLAS und GROVES (J. Chem. Soc. London **29**. 782), auf CBr_4 nicht ein. Dagegen entsteht bei etwa 3-stdg. Erhitzen mit absol. A. auf 150° im Einschmelzrohr *Bromäthyl* und *Bromoform* neben Spuren von *Acetaldehyd*. Mit wss. A., z. B. 80%ig., beginnt die Zers. bereits bei 100°. Mit Na liefert eine alkoh. CBr_4-Lsg. ausschliefslich NaBr, dagegen bildet CBr_4 in wasserfreiem Ä. mit gepulvertem u. vorher bei 170° getrocknetem Natriumäthylat *Äthylorthocarbonat*, $C_9H_{20}O_4$, Kp. 157—158. Entgegen BOLAS u. GROVES konnte Vf. beim Erhitzen von CBr_4 mit Anilin kein *Triphenylguanidin* nachweisen. Er erhielt vielmehr nur *Anilinbromhydrat*; C_6H_8NBr, und bei Ggw. von alkoh. KOH *Phenylcarbylamin*. Beim Mischen von CBr_4 mit Phenylhydrazin tritt eine sehr lebhafte Rk. ein; bei Anwendung von CBr_4 in äth. Lsg. liefs sich unter Eiskühlung *Phenylhydrazinbromhydrat*, $C_6H_9N_2Br$, erhalten, u. zwar in solcher Ausbeute (7 g aus 10 g CBr_4), dafs diese Rk. zur Darst. dieses Bromhydrats dienen kann. Dasselbe läfst sich, entgegen BROCHE (J. f. pr. Chem. **50**. 113), aus A. umkristallisieren und bildet Blättchen oder gelbe Nadeln, F. 212°. Bei Ggw. von alkoh. KOH liefert CBr_4 mit Phenylhydrazin *Phenylcarbylamin*. (Sep. aus Atti della R. Accad. delle Science di Torino **41**. 11/2*. [Februar.] Turin. Chem. Univ.-Inst. 6 S. Sep. vom Vf.) ROTH-Breslau.

Charles E. Coates, *Die Reihen C_nH_{2n-2} im Louisiana-Petroleum.* In Übereinstimmung mit MABERY und mit RICHARDSON hat Vf. aus verschiedenen Sorten Louisiana-Petroleum KW-stoffe der Reihe C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4}, C_nH_{2n-6} etc. isoliert (vgl. COATES und BEST, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1317; C. **1905**. II. 1842). MABERY hat angenommen, dafs das niedrigste Glied der Reihe C_nH_{2n-2}, das von ihm isoliert worden war ($C_{12}H_{22}$), Dihexahydrodiphenyl sei, u. die anderen Glieder Homologe desselben. Aus einer gröfseren Menge der ersten Fraktion des Petroleums von JENNINGS, die hauptsächlich aus KW-stoffen von C_{12} aufwärts bestand, hat Vf. in ziemlicher Menge die KW-stoffe $C_{10}H_{18}$, $C_{11}H_{20}$, $C_{12}H_{22}$ isoliert. *KW-stoff* $C_{10}H_{18}$, Kp_{760}. 168—170°, $D^{22}{}_4$. 0,8146, n_D bei 25° 1,4460. — *KW-stoff* $C_{11}H_{20}$, Kp_{760}. 198—200°, $D^{22}{}_4$. 0,8378, n_D bei 25° 1,4582. — *KW-stoff* $C_{12}H_{22}$, Kp_{760}. 215—217°, $D^{22}{}_4$. 0,8511, n_D bei 25° 1,4640. — *KW-stoff* $C_{13}H_{24}$, Kp_{760}. 235 bis 238°, $D^{22}{}_4$. 0,8629, n_D bei 25° 1,4692. Aufser diesen KW-stoffen wurden noch in geringer Menge zwei Fraktionen erhalten, die wahrscheinlich die KW-stoffe C_8H_{14} (Kp.120—125°, $D^{24}{}_4$. 0,7747, N_D bei 25° 1,4260) und C_9H_{16} (Kp. 145—147°, $D^{24}{}_4$. 0,7992, n_D bei 25° 1,4370) darstellen. Diese KW-stoffe riechen terpentinartig, sie sind optisch inaktiv u. entfärben weder HÜBLsche Jodlsg., noch äth. Bromlsg., verhalten sich also nicht wie gewöhnliche, ungesättigte Verbb. Am wahrscheinlichsten erscheint es dem Vf., dafs dicyklische Verbb. vorliegen, doch müssen erst weitere Unterss. über die Konstitution derselben Aufklärung verschaffen. Jeden-

falls können diese KW-stoffe, da sie zweifellos eine homologe Reihe bilden, deren niedrigstes Glied mindestens $C_{10}H_{18}$ ist, nicht Dihexahydrodiphenyl u. dessen Homologe sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 384—88. März.) ALEXANDER.

Frederick L. Dunlap, *Die Darstellung von aldehydfreiem Äthylalkohol für die Öl- und Fettanalyse.* Vf. empfiehlt das folgende Verf., das sich an die von WINKLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3612; C. **1905**. II. 1718) angegebene Methode anschließt. 1,5 g $AgNO_3$ werden in ca. 3 ccm W. gelöst und in einem mit Glasstopfen versehenen Cylinder mit einem Liter 95%ig. A. vermischt. Dann werden 3 g (durch A. gereinigtes) KOH in 10—15 ccm warmen A. gelöst und nach dem Abkühlen langsam in die alkoh. $AgNO_3$-Lsg. gegossen, ohne daß umgeschüttelt wird. AgO fällt in sehr fein verteiltem Zustande aus und vermischt sich von selbst langsam mit dem Inhalte des Cylinders. Nach dem Stehen über Nacht, oder dem völligen Absetzen des AgO wird die überstehende Fl. abgegossen oder filtriert u. destilliert. Von dem Destillate braucht nichts verworfen zu werden, da auch die ersten Anteile mit KOH eine vollkommen farblose Lsg. geben. Da überschüssiges Alkali verwendet wird, ist das Destillat vollkommen neutral und kann zur Best. der Säurezahl von Ölen oder für andere Zwecke, bei denen neutraler A. erforderlich ist, verwendet werden. — Die angegebene Methode bietet vor der WINKLERschen verschiedene Vorteile, ist aber bei absol. A., um den es sich bei den WINKLERschen Verss. handelt, nicht anwendbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 395—98. März 1906. [27/12. 1905.] Univ. of Michigan. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Giacomo Ponzio, *Über das angebliche Hypochlorit des Acetoxims.* MÖHLAU u. HOFFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1504) beschreiben ein *Hypochlorit*, $(CH_3)_2C$: NOCl, das nach Vf. nichts anderes als das *2-Chlor-2-nitropropan* der Formel $CH_3(Cl)(NO_2)CH_3$ ist. Vf. hat das nach MÖHLAU und HOFFMANN erhaltene Rk.-Prod. mit Ä. extrahiert und es nach dem Waschen und Trocknen als eine farblose Fl. von angenehm erfrischendem Geruch, $C_3H_6O_2NCl$, Kp. 133°, erhalten. Seine Natur geht aus seiner Identität mit dem von HENRY (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 17; C. **98**. I. 926) beschriebenen 2-Chlor-2-nitropropan, aus seiner Unlöslichkeit in Alkalihydraten, sowie aus D.D.-Bestst. hervor. Zunächst entsteht dabei das *2-Chlor-2-nitrosopropan*, $CH_3C(Cl)(NO)CH_3$, das sich dann weiter zum Nitroderivat oxydiert. Zur Darst. des Nitrosoprod. läßt man über die Lsg. des Acetoxims in 10%ig. NaOH unter Eiskühlung einen Cl-Strom streichen. Dasselbe bildet, im Vakuum destilliert, eine blaue Fl. von scharfem Geruch, Kp. gegen 68° unter Zers., Kp_{18}. gegen 7° unter Umwandlung in einen weißen Dampf, wenig stabil und auch bei gewöhnlicher Temperatur sich bald zers. Beim Schütteln mit einer genügenden Menge von NaOCl geht es alsbald in das Nitroprod. über. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino **41**. 11/2.* 1906. [Nov. 1905.] Turin. Chem. Univ.-Inst. 6 S. Sep. vom Vf.) ROTH-Breslau.

J. Emerson Reynolds, *Untersuchungen über Silicium. X. Teil. Siliciumthiocyanat, seine Eigenschaften und Konstitution.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 1241.) (Fortsetzung von S. 232 und 666.) Zur Darst. des *Siliciumthiocyanats* werden 100 g wasserfreies, fein verteiltes Bleithiocyanat mit 400 ccm Bzl. und 17 g Siliciumchlorid geschüttelt und am Rückflußkühler erhitzt. Die Verb. ist außer gegen Feuchtigkeit ziemlich beständig, wl. in Ä., Chlf.; l. in Bzl. (12,5 g l. in 100 ccm Bzl.). Löst man 10 g der Verb. in ca. 300 ccm Bzl. und kocht mit 28 g Anilin, so scheidet sich eine weiße Verb. aus. Dieselbe ist eine *Verb.* $Si(NC_6H_5)_2$, $C_6H_5NH_2$, HSCN, während die Mutterlauge *Phenylthioharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, liefert. In der Kälte reagiert das Anilin offenbar zunächst nach der

Formel: $Si(SCN)_4 + 8NH_2 \cdot C_6H_5 = Si(NHC_6H_5)_4 + 4NH_2 \cdot C_6H_5, HSCH$, und beim Kochen lagert sich das Anilinthiocyanat in Phenylharnstoff um, während das Silicophenylamid, wie dies früher gezeigt worden ist, hierbei 2 Mol. Anilin abspaltet u. in das Diimid übergeht, das dann eine Additionsverb. mit Anilinthiocyanat liefert. (J. Chem. Soc. London **89**. 397—401. März. London. DAVY-FARADAY Lab.) POSNER.

Emanuel Goldberg, *Beiträge zur Kinetik photochemischer Reaktionen. I. Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Licht.* LUTHER und WEIGERT haben die Regel aufgestellt (Z. f. physik. Ch. **53**. 385; C. **1905**. II. 1635), daſs die Geschwindigkeit photochemischer Vorgänge der in der Zeiteinheit chemisch absorbierten Lichtmenge proportional ist u. demnach einen monomolekularen Verlauf ergibt. Andererseits hat SLATOR gefunden (Z. f. physik. Ch. **45**. 513; C. **1903**. II. 413), daſs die Addition von Chlor an Bzl. dem Quadrate des Cl proportional verläuft, und daſs diese Rk. stark durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird, während nach einer früheren Arbeit des Vfs. Lichtrkk. nur einen kleinen Temperaturkoeffizienten besitzen (Z. f. physik. Ch. **41**. 1; C. **1902**. II. 181). Zur Aufklärung dieser Widersprüche ist die vorliegende Unters. unternommen. Die Verss. wurden in einem planparallelen Gefäſs mit sehr dünner Stirnwand aus Glas unter ständiger Durchrührung der Lsg. ausgeführt. Zur Verhütung der Verflüchtigung der reagierenden Stoffe wurden die Gefäſse luftdicht abgeschlossen. Als Lichtquelle diente bei den meisten Verss. eine Differentialbogenlampe, bei einigen eine Uviollampe von SCHOTT. Die Geschwindigkeit der Chlorierung von Bzl. ist keine eindeutige Funktion der Chlorkonzentration, sondern hängt auch von dem Anfangsgehalte des Cl ab. Bei hoher Anfangskonzentration nimmt sie auffallenderweise mit sinkendem Cl-Gehalt zu. Eine Temperatursteigerung infolge fortschreitender Lichtabsorption kann die Ursache dieses Geschwindigkeitsanstieges nicht sein. Die Rk.-Prodd. kommen hierfür ebenfalls nicht in Betracht, weil sie weder die Lichtabsorption durch Bzl., noch in katalytischer Weise die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Auch im Verlaufe der Rk. traten keine stärkeren Absorptionsbanden auf, die auf die intermediäre B. eines Katalysators schlieſsen lieſsen.

Es scheint also eine Art „photochemische Induktion" vorzuliegen, doch tritt im Gegensatz zu analogen Rkk. im Dunkeln keine Verminderung der Induktion ein. Durch einen Zufall wurde die Ursache der Erscheinung entdeckt; die Ggw. von Sauerstoff verzögert nämlich die Chlorierung des Bzl. im Lichte, u. zwar wurde für die Löslichkeit des O_2 in Bzl. bei 25° der nicht unbeträchtliche Wert von 0,185 (nach OSTWALD) bestimmt. Sauerstofffreies Bzl. wird bei Belichtung mit der Uviollampe in sehr kurzer Zeit stetig chloriert. Der verzögernde Einfluſs von O auf Photochlorierungen scheint eine ganz allgemeine Erscheinung zu sein, und zwar scheint der O während der photochemischen Chlorierung verbraucht zu werden, doch fehlt zurzeit jeder Anhaltspunkt, den Mechanismus der O-Wirkung aufzuklären. Auch die photochemische Induktion u. „Deduktion" sind auf den O-Verbrauch zurückzuführen, d. h. diese beiden Erscheinungen sind überhaupt nicht als spezifisch photochemische Erscheinungen aufzufassen. Der groſse Temperatureinfluſs auf die Chlorierung des Bzls. erklärt sich dann durch die Abnahme der Löslichkeit des O im Bzl. bei höheren Temperaturen. Die praktische Darst. von *Hexachlorbenzol* muſs daher in der Siedehitze vorgenommen werden. Auch die Chlorierung von *Toluol*, *Xylol* und *Essigsäure* wird durch die Ggw. von O stark verzögert. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **4**. 61—95. April. Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Emanuel Goldberg, *Reaktion zwischen Chromsäure und Chinin im Lichte.* Da die Rk. zwischen Cl und Bzl. zum Studium des Reaktionsverlaufes ungeeignet

ist (vgl. vorst. Ref.), so wurde die Unters. des Systems *Chromsäure-Chinin* wieder aufgenommen. Die Versuchsanordnung war die oben beschriebene, der Verbrauch an Chromsäure wurde titrimetrisch verfolgt. Chinin war stets in grofsem Überschufs vorhanden, seine Konzentration blieb also während der Rk. konstant. Es bestätigte sich das GROTTHUSsche Gesetz, dafs nur diejenigen Lichtschwingungen wirksam sein können, die absorbiert werden, und zwar die blauvioletten, violetten und die benachbarten ultravioletten. Durch weifses Seidenpapier wurde die Lichtintensität beliebig variiert und die Reaktionsgeschwindigkeit ihr proportional gefunden. Auch das BEER-LAMBERTsche einfache Absorptionsgesetz wurde für Chromsäurelösungen bestätigt. Berücksichtigt man die Abnahme der Absorption beim Fortschritte der Rk., so verläuft die photochemische Rk. in völliger Übereinstimmung mit der Theorie.

Der Temperaturkoeffizient $\frac{K_T+10}{K_T}$ ist für photochemische Rkk. sehr klein; er beträgt im Mittel für 7 in der Literatur bekannte Rkk. nur 1,15. Demnach scheint eine von OSTWALD ausgesprochene Ansicht richtig zu sein, dafs die photochemischen Rkk. denselben Charakter tragen, wie die „anaktinischen" bei sehr hoher Temperatur, da bei diesen im allgemeinen der Temperaturkoeffizient mit steigender Temperatur abnimmt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **4**. 95—107. April. Leipzig. Physik.-chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

G. Gustavson, *Über die Verbindungen der Aluminiumchloridfermente mit den Kohlenwasserstoffen und Chlorwasserstoffgas.* (Bull. Acad. St. Pétersb. [5] **22**. 57 bis 74. Mai 1906. [Januar 1905.] — C. **1905**. I. 1379; II. 818.) BLOCH.

R. Doht, *Studien über Chlorphenylharnstoffe.* (I. Mitteilung.) Vf. beschreibt die Chlorphenylharnstoffe im Anschlufs an seine Bearbeitung der Jodphenylharnstoffe (Monatshefte f. Chemie **25**. 943; C. **1904**. II. 1637) und die der Jodtolylharnstoffe (ARTMANN, Monatshefte f. Chemie **26**. 1091). Die Darst. dieser Prodd. erfolgt durch Zusatz von Kaliumcyanatlsg. zu der verd. Lsg. des betreffenden Chloranilins in HCl. — *o-Chlorphenylharnstoff*, $C_7H_7ON_2Cl$, monokline Säulen (aus W.), F. 152° (korr.); ll. in A. und Aceton, wl. in Ä. und Bzl. — *m-Chlorphenylharnstoff*, spitze Nadeln (aus W.), F. 142°; ll. in A. und Aceton, wl. in Ä. — *p-Chlorphenylharnstoff*, stark doppelbrechende Prismen (aus W.), F. 204—207°; wl. in k. W., ll. in A. und Aceton, wl. in Ä. und Bzl.

Der durch Jod in statu nascendi jodierbare *Phenylharnstoff* (DOHT, l. c.) gibt auch mit elementarem Jod in A. bei Ggw. von HgO *p-Jodphenylharnstoff*, $C_7H_7ON_2J$. Mit der entspr. Menge Chlorkalk in 50%ig. Essigsäure entsteht *p-Chlorphenylharnstoff*, bezw. *Dichlorphenylharnstoff*, $C_7H_7ON_2Cl$ bezw. $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2^{1,2,4}$; breite Nadeln (aus W.), F. 189°; gibt mit sd. Essigsäureanhydrid 2,4-Dichloracetanilid. Höher chlorierte Prodd. sind durch direkte Chlorierung nicht erhältlich; mit überschüssigem Cl entsteht ein leicht zersetzliches, braunes, schweres Öl, wahrscheinlich ein Additionsprod. von unterchloriger S. an Dichlorphenylharnstoff. — Mit Chlorgas erhält man aus Phenylharnstoff in 50%ig. Essigsäure ein Gemisch von o- und p-Chlorphenylharnstoff, bei weiterer Einw. Dichlorphenylharnstoff. Arbeitet man in 100%ig. Eg., so erfolgt zunächst Chlorierung; dann wirkt der Eg. spaltend unter B. von CO_2, NH_3 und Dichloracetanilid, das weiter in Trichloracetanilid übergeht. (Monatshefte f. Chemie **27**. 213—23. 18/4. [11/1.*] Wien. Lab. für chem. Technol. organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

W. Manchot und **Chr. Zahn**, *Über Thioderivate aromatischer Aldehyde und*

Ketone und ihre Entschwefelung. Wie MANCHOT u. KRISCHE (LIEBIGs Ann. **337**. 170; C. **1905**. I. 233) Thioderivate aromatischer Ketone erhalten haben, so berichten die Vff. nun, dafs man auch aus aromatischen Aldehyden mit alkoh. Schwefelammonium schön kristallisierende *Disulfide*, $R—CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot R$, erhält, deren Entschwefelung meist ziemlich glatt zu *Dibenzylderivaten* führt. — In einer II. Mitteilung über *die Einw. von Schwefelammonium auf aromatische Ketone* selbst wird die frühere Annahme (a. a. O.), dafs es sich bei den mit *Dibenzylketon*, *Fluorenon* und *Benzophenon* erhaltenen Prodd. um *Thiopinakone* handelt, fallen gelassen, zu Gunsten derjenigen, dafs aus Dibenzylketon das Disulfid, $(C_6H_5CH_2)_2CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2(CH_2C_6H_5)_2$, entsteht, bei Fluorenon u. Benzophenon dagegen der Verlauf der Rk. noch nicht mit Bestimmtheit anzugeben ist.

I. Einwirkung von Schwefelammonium auf aromatische Aldehyde (nach Versuchen von **Chr. Zahn**). *Dithiopiperonal*, *Piperonylsulfid*, $C_{16}H_{14}O_4S_2$ = $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$; man sättigt absol. A. mit NH_3 und leitet so lange trockenen H_2S ein, bis eine minimale Abscheidung von Kristallen eintritt; in je 200 ccm dieser fast farblosen Lsg. trägt man 15 g feingepulvertes *Piperonal* ein und läfst 2—4 Wochen stehen; kurze, weifse, prismatische Kristalle mit schiefen Flächen an den Enden oder lange, aus kleinen Kristallen zusammengesetzte Spiefse (aus Weingeist + Aceton, F. 69,5°), unl. in NaOH, spaltet mit Na-Äthylat oder beim Erhitzen mit Cu leicht S ab, färbt sich mit konz. H_2SO_4 karminrot, die Färbung wird durch $FeCl_3$ dunkler; mit Zinkstaub in Eisessiglsg. entsteht das *Merkaptan* $C_8H_7O_2SH$ = $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot SH$; gelbliches, schwach u. widerlich riechendes Öl, ll. in Ä., A. u. Eg., mit Wasserdampf flüchtig; wird durch alkoh. Jodlsg. glatt in das Disulfid zurückverwandelt. Pb-Salz, voluminös, goldgelb. — Cu-Salz, heller gefärbt. — $C_8H_7O_2SAg$, grünlichgelb, gallertartig, färbt sich bei mehrtägigem Stehen dunkel. — *Dithiopiperonalsulfhydrat*, $C_{16}H_{16}O_4S_3$ = $(2C_6H_3CHS)H_2S$ (?); man leitet in absol. A. zunächst NH_3 u. dann so lange H_2S ein, bis ein dicker Kristallbrei entsteht, trägt in je 150 ccm der aufgerührten Fl., in welcher S-Blumen gelöst wurden, 10 g Piperonal ein, schüttelt mehrere Tage und läfst 3 Wochen stehen; entsteht auch aus Dithiopiperonal u. H_2S-reichem Schwefelammonium bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°. — Weifse Nadeln (u. Mk. lange Prismen) aus h. A., F. 113°, zll. in Chlf., Bzl. u. Aceton, kaum l. in k. Ä. u. absol. A., l. in Xylol, unl. in NaOH; spaltet mit Na-Äthylatlsg. oder beim Kochen der Xylollsg. mit Cu-Pulver S ab; gibt mit Zinkstaub und Eg. ein öliges Merkaptan.

Vanillin. Wird absol. A. mit NH_3 gesättigt, darauf in die eine Hälfte der Fl. H_2S bis zur beginnenden Kristallausscheidung eingeleitet, dann die andere Hälfte des alkoh. NH_3 zugegeben und nun in je 125 ccm dieser Lsg. 5 g feingepulvertes Vanilin eingetragen, so erhält man nach einer Woche *Dithiovanillin*, $C_{16}H_{18}O_4S_2$; dünne Blättchen (aus 1 Teil W. + 1 Teil Weingeist), F. 129—130°, ll. in Aceton, A. und CS_2 etc.; konz. H_2SO_4 macht S frei; spaltet auch mit h. NaOH u. beim Kochen der alkoh. Lsg. mit Cu-Pulver S ab; bei Reduktion mit Zinkstaub u. Eg. tritt H_2S auf; gibt mit Hg- u. Pb-Lsgg. Fällungen. Bei der Benzoylierung entsteht die *Dibenzoylverb.* $C_{30}H_{26}O_6S_2$; entsteht auch aus Benzoylvanillin; verfilzte Nädelchen (aus A.), F. 133—135°, wl. in h. A., unl. in NaOH, gibt mit Hg- u. Pb-Lsgg. keine Ndd. — *Dithiobromvanillin*, $C_{16}H_{16}O_4Br_2S_2$, aus Bromvanillin; Kristalle (aus Toluol), F. 159°, ll. in den meisten Solvenzien. — Aus Salicylaldehyd: *Dithiosalicylaldehyd*, $C_{14}H_{14}O_2S_2$; silberweifsglänzende, flimmernde, mkr. Prismen (aus 2 Tln. W. + 1 Tl. A.), F. 103,5°; kristallisiert aus A. mit Kristallalkohol, der an der Luft verschwindet; F. 85° der alkoholhaltigen Verb.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird auf Zusatz von $FeCl_3$ beim Erwärmen gerötet; NaOH und Soda spalten beim

Kochen leicht S ab; bei der Reduktion wird H_2S entwickelt. Gibt mit Hg- und Pb-Lsgg. dicke, weiſse Nd., mit ammoniakal. Ag-Lsg. Gelbfärbung, die allmählich dunkel wird. — Aus Anisaldehyd: *Dithioanisaldehyd*, $C_{16}H_{16}O_2S_2$; entsteht auf dem bei Vanillin angegebenen Wege ohne lästige Nebenprodd. (vergl. BAUMANN, FROMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1455; C. **91**. II. 25); lange, an den Enden zugespitzte Nadeln (aus Weingeist), F. 101°, gibt in konz. H_2SO_4 und $FeCl_3$ Rotfärbung.

Aus p-Dimethylaminobenzaldehyd (nach Versuchen von **G. Kränzlein**): *Dithio-p-dimethylaminobenzaldehyd*, $C_{18}H_{24}N_2S_2$; aus 5 g Aldehyd und 75 ccm alkoh. $(NH_4)_2S$ bei mehrtägigem Schütteln oder bei 2-stdg. Erhitzen im Rohr; entsteht auch aus dem entsprechenden Merkaptan durch Oxydation; lange, zugespitzte Prismen (aus Weingeist), F. 83,5°; wl. in k. A., ll. in den meisten Solvenzien, gibt mit Zinkstaub u. Eg. oder HCl H_2S, mit Na_2Hg das entsprechende Merkaptan. $HgCl_2$ fällt in alkoh. Lsg. einen weiſsen, beständigen Nd.: HgO gibt beim Kochen mit der alkoh. Lsg. schwarzes HgS. — $C_{18}H_{24}N_2S_2 \cdot 2HCl$; aus der Benzollsg. und HCl-Gas; F. 211°; ll. in W. mit saurer Rk. — *Dithio-p-dimethylaminobenzaldehydsulfhydrat*, $C_{18}H_{24}N_2S_2 \cdot H_2S$; entsteht neben der eben beschriebenen Verb. mit H_2S-reichem Schwefelammon; mkr. kleine, zu prismatischen Gebilden verwachsene Kristalle (aus Chlf. + A.). F. 162°.

II. Entschwefelung von Dithioaldehyden (nach Verss. von **Chr. Zahn**). *Bismethylendioxydibenzyl*, $C_{16}H_{14}O_4 = (CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH_2)_2$; aus Dithiopiperonal beim Erhitzen für sich oder besser in Xylollsg. mit Cu-Pulver; Nädelchen (aus Weingeist), F. 138°; sublimierbar; ll. in k. Chlf. u. Bzl., in h. Eg. und Ä., unl. in NaOH; die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt; entfärbt Br in Chlf. sofort unter B. des *Dibromids* $C_{16}H_{12}O_4Br_2$, Blättchen (aus absol. A.), F. 164°, spaltet beim Kochen mit alkoh. Na-Äthylat nur schwierig Br ab. — *Bismethoxybishydroxydibenzyl*, $C_{16}H_{18}O_4 = [(HO)(OCH_3)C_6H_3 \cdot CH_2]_2$; aus Dithiovanillin beim Erhitzen für sich oder in Xylollsg. mit Cu-Pulver; Nadeln aus 1 Tl. W. + 1 Tl. A.), F. 158°; ll. in k. Aceton und A., l. in Chlf., ll. in NaOH; gibt mit ammoniakal. Ag-Lsg. sofort einen Ag-Spiegel, färbt konz. H_2SO_4 dunkel mit grünlichem Ton; gibt mit Br in Chlf.-Lsg. das *Tetrabromid* $C_{16}H_{14}O_4Br_4$; Nadeln (aus A.), F. 214°, ll. in Chlf., Aceton, Bzl., absol. A. und in NaOH. — *Bismethoxydibenzyl*, $C_{16}H_{18}O_2 = (CH_3OC_6H_4 \cdot CH_2)_2$; aus Dithioanisaldehyd beim Erhitzen für sich oder in Toluol-, Alkohol- oder Xylollsg. mit Cu-Pulver; am Rande gekerbte, gestreifte Spieſse oder mkr. Doppelpyramiden (aus h. A.), sll. in k. Aceton und Chlf., l. in Bzl., ll. in sd. A.; die Lsg. in konzentrierter H_2SO_4 gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung; gibt mit Br in Chlf. das *Dibromid* $C_{16}H_{16}O_2Br_2$; lange, zugespitzte Prismen (aus absol. A.), F. 147°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton und h. A. — *Bisdimethylaminodibenzyl*, $C_{18}H_{24}N_2$, aus Dithiodimethylaminobenzaldehyd beim Erhitzen mit Cu, Kp_{25}. 103°.

III. Einwirkung von Schwefelammonium auf aromatische Ketone. (II. Mitteilung.) Das *Disulfid aus Dibenzylketon*, $(C_6H_5CH_2)_2CH \cdot S \cdot S \cdot CH(CH_2C_6H_5)_2$ (s. o.), läſst sich mittels Zinkstaub u. Eg. zu einem schwach riechenden Merkaptan reduzieren, das in NaOH l. ist, ein gelbes Pb-Salz gibt und durch Oxydation leicht in das Sulfid zurückverwandelt werden kann; bei den Derivaten aus Fluorenon u. Benzophenon wurde bei der Reduktion nur H_2S-Entw., kein Merkaptan, festgestellt. — In einer Fuſsnote ergänzt MANCHOT die Angaben über die Nitrierung des Dibenzylketons und die Darst. von *p-Dinitrodibenzylketon*.

IV. Entschwefelung von Trithioaldehyden. Aus α-Trithiopiperonal und Cu-Pulver entsteht über 200° *Bismethylendioxystilben*, $C_{16}H_{12}O_4 = CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3O_2CH_2$; bildet sich wahrscheinlich auch als Nebenprodukt bei Entschwefelung von Dithiopiperonal; dicke, am Ende abgeschrägte Säulen (aus Eg.)

F. 206°, absorbiert Br in Eg. (LIEBIGs Ann. **345**. 315—34. 3/3. 1906. [21/12. 1905.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

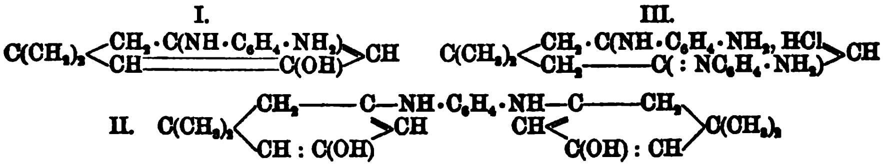
Efisio Mameli und **Ezio Alagna**, *Einwirkung von Magnesiumpropyljodid auf Piperonal.* (Gaz. chim. ital. **36**. I. 126—37. — C. **1905**. II. 895.) ROTH-Breslau.

Julius Berend Cohen und **Henry Percy Armes**, *Die Beziehung zwischen Stellungsisomerie und optischer Aktivität.* VI. *Die Drehung der Menthylester der isomeren Chlornitrobenzoesäuren.* Es ist früher gezeigt worden (J. Chem. Soc. London **87**. 1192; C. **1905**. II. 768), dafs, während Chlor- und Bromatome in o-Stellung zur aktiven Gruppe deren Drehungsvermögen vermindern, die Nitrogruppe umgekehrt das Drehungsvermögen erhöht. Vorliegende Arbeit zeigt die gemeinschaftliche Wrkg. von Halogen und Nitrogruppe auf die Aktivität der Menthylgruppe. Die erhaltenen Resultate, die mit Ausnahme des 2,6-Chlornitroesters mit den nach den früheren Ergebnissen zu erwartenden Zahlen ziemlich übereinstimmen, finden sich in folgender Tabelle:

$Cl : NO_2$	D^{100}.	$[\alpha]_D^{100}$	$[M]_D^{100}$	$Cl : NO_2$	D^{100}.	$[\alpha]_D^{100}$	$[M]_D^{100}$
2 : 4	1,119	— 51,63	—175,39	2 : 6	in Bzl.	—69,77	—237,00
4 : 2	1,117	—109,30	—371,30	3 : 4	1,112	—61,05	—207,39
2 : 5	1,118	— 63,17	—214,60	4 : 3	1,091	—67,53	—229,30
5 : 2	1,116	—113,45	—385,40	3 : 5	1,109	—73,01	—248,00

2-Chlor-4-nitrobenzoesäurementhylester. Aus dem Chlorid der S. und Menthol bei 110—130°. Hellbräunliches, dickes Öl. — *4-Chlor-2-nitrobenzoesäurementhylester.* Nadeln aus A., F. 63—66°. — *2-Chlor-5-nitrobenzoesäurementhylester.* Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 55—57°. — *5-Chlor-2-nitrobenzoesäurementhylester.* Farblose Prismen aus A., F. 80—82°. — *2-Chlor-6-nitrobenzoesäurementhylester.* Kristalle aus A., F. 127—129°. — *3-Chlor-4-nitrobenzoesäurementhylester.* Farblose Nadeln aus A., F. 54—56°. — *4-Chlor-3-nitrobenzoesäurementhylester.* F. 112—113°. — *3-Chlor-5-nitrobenzoesäurementhylester.* Farblose Prismen, F. 42—44°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 74. 9/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 454—62. März. Leeds. Univ.) POSNER.

Paul Haas, *Die Kondensation von Dimethyldihydroresorcin und Chlorketodimethyltetrahydrobenzol mit primären Aminen. II. Teil. Diamine, m- und p-Phenylendiamin.* (Fortsetzung von S. 1419.) Dimethyldihydroresorcin kondensiert sich in alkoh. Lg. mit 1 Mol. eines Diamins zu einer Verb. der Formel I., neben der in kleiner Menge auch ein disubstituiertes Amin von der Formel II. entsteht. Besser entsteht letztere Verb. aus ersterer beim Kochen mit noch 1 Mol. Dimethyldihydroresorcin in A. Chlorketodimethyltetrahydrobenzol kondensiert sich mit 2 Mol. eines primären Diamins zu einem Chlorhydrat von der Formel III. Die zugehörige Base



hat stark alkal. Rk., während I. neutral ist. Sie kann nicht weiter mit Dimethyldihydroresorcin kondensiert werden, weil sie infolge ihrer stark basischen Natur aus alkoh. Lsg. als unl. Resorcinsalz gefällt wird.

5-Hydroxy-3-m-aminophenylamino-1 : 1-dimethyl-$\Delta^{3,5}$-dihydrobenzol, $C_{14}H_{18}ON_2$ (I.). Aus 14 g Dimethyldihydroresorcin und 10 g m-Phenylendiamin in A. beim Kochen. Gelbe Nadeln oder harte Kristallaggregate aus A. F. 234—234,5°; swl. in h. A.; unl. in Chlf., Ä. u. Bzl. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{18}ON_2, 2HCl$, entsteht in alkoh. Lsg. und wird durch Ä. gefällt. — Chloroplatinat, $C_{14}H_{18}ON_2, H_2PtCl_6$. Nadeln aus alkoh. Lsg. — *Acetylverb.*, $C_8H_{11}ONH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 = C_{16}H_{20}O_2N_2$. Gelbe Platten aus A. + Essigester. F. 210,5—211,5°; ll. in A.; unl. in Chlf., Ä., PAe. und Bzl. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung. Liefert beim Kochen mit HCl m-Phenylendiamin und die unten beschriebene Diresorcylverb., bei 180° unter Druck *β,β-Dimethylglutarsäure*. Erhitzt man 5 g der vorher beschriebenen Verb. I. mit 4 g Dimethyldihydroresorcin 12 Stdn. lang in alkoh. Lsg., so entsteht *s-Bisdimethyldihydroresorcyl-m-phenylendiamin*, $C_{22}H_{28}O_2N_2$ (II.). Farblose Platten aus verd. A. F. 268—269,5°; ll. in k. Eg.; unl. in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Chlorhydrat, $C_{22}H_{28}O_2N_2, 2HCl$, entsteht in alkoh. Lsg. Weiße M., die sich nicht umkristallisieren läßt; ll. in A. Beim Verdünnen der Lsg. mit W. fällt die freie Base aus. Erhitzt man 7 g Chlorketodimethyltetrahydrobenzol mit 9 g m-Phenylendiamin in A., so entsteht *5-m-Aminophenylimino-3-m-aminophenylamino-1,1-dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzol*, $C_{20}H_{24}N_4$ (III.). Es scheidet sich zunächst das Chlorhydrat ab, aus dem die Base mit KOH in Freiheit gesetzt wird. Sehr hygroskopische Nadeln aus verd. A. F. 118—120° unter Zers. oder 148 bis 150° nach dem Trocknen bei 105°; ll. in A.; wl. in Ä., Chlf., Bzl.; unl. in W. Reagiert stark alkalisch. Pikrat und Chloroplatinat sind ölig. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_4, HCl$. Längliche Platten aus viel A.; wl. in W. Mischt man die alkoh. Lsgg. dieser Base und von Dimethyldihydroresorcin, so fällt ein gelber Nd. eines Dimethyldihydroresorcinsalzes, $C_{20}H_{24}N_4, C_8H_{12}O_2$. Gelbe Nadeln, die bei 258° dunkel werden u. bei 260—261° unter Zers. schm.; ll. in Eg.; wl. in A. unter Zers.; unl. in Chlf., Bzl. u. PAe.

Analog entsteht aus 10 g Dimethyldihydroresorcin und 7 g p-Phenylendiamin *5-Hydroxy-3-p-aminophenylamino-1,1-dimethyl-$\Delta^{3,5}$-dihydrobenzol*, $C_{14}H_{18}ON_2$ (I.). Farblose Nadeln aus verd. A. F. 209—210°; ll. in A.; sll. in Chlf.; wl. in sd. W. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ rotbraune Färbung. Wird am Licht rötlich gelb. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{18}ON_2, 2HCl$. Weißer, kristallinischer Nd. aus A. — Chloroplatinat, $C_{14}H_{18}ON_2, H_2PtCl_6$. Goldgelbe Platten aus alkoh. Lsg. — *Acetylverb.*, $C_8H_{11}O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NHCO \cdot CH_3$. Längliche Platten aus A. + Aceton. F. 255 bis 256°; l. in A., Chlf.; unl. in Bzl. und A. Entsteht auch durch Kondensation von Dimethyldihydroresorcin mit p-Aminoacetanilid. Die Verb. $C_{14}H_{18}ON_2$ liefert beim Kochen mit verd. HCl die unten beschriebene Bisresorcylverb. u. p-Phenylendiamin. Besser erhält man dieselbe: *s-Bisdimethyldihydroresorcyl-p-phenylendiamin*, $C_{22}H_{28}O_2N_2$ (II.), wenn man 2 g der Verb. $C_{14}H_{18}ON_2$ mit 1,5 g Dimethyldihydroresorcin 12 Stdn. in alkoh. Lsg. kocht. Gelber, kristallinischer Nd. aus Eg. + W.; unl. in den meisten Lösungsmitteln; wl. in Eg. F. über 300°. — Chlorhydrat, $C_{22}H_{28}O_2N_2, 2HCl$. Läßt sich nicht umkristallisieren. Wird sehr leicht hydrolysiert. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 63. 23/2.; J. Chem. Soc. London **89**. 387—96. März. London. St. Thomas' Hospital. Chem. Lab.) POSNER.

Martin Onslow Forster u. Hans Grossmann, *Studien in der Kampfanreihe. XXII. Teil. Stickstoffhaloide aus Kampforyl-ψ-carbamid.* Wenn man Kaliumhypobromit oder -hypochlorit auf *Kampforyl-ψ-carbamid* (I.) einwirken läßt, entstehen Dihalogenderivate (II.), welche alle Eigenschaften der Verbb. zeigen, deren Halogen an Stickstoff gebunden ist. *Kampforylmethyl-ψ-carbamid* (III.) lieferte eine entsprechende Monohalogenverb. (IV.). Die normalen Kampforylcarbamide liefern

dieselben Verbb., indem sie mit Alkali in die ψ-Verbb. übergehen. Die Chlorverbb. sind wesentlich beständiger als die Bromverbb.

$$\text{I. } C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CH-NH\\ \vert\\ C(OH)\cdot NH\end{matrix}\right>CO \qquad \text{II. } C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CH-NBr\\ \vert\\ C(OH)\cdot NBr\end{matrix}\right>CO$$

$$\text{III. } C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CH-N(CH_3)\\ \vert\\ C(OH)-NH\end{matrix}\right>CO \qquad \text{IV. } C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CH-N(CH_3)\\ \vert\\ C(OH)-NBr\end{matrix}\right>CO$$

Kampforyldibrom-ψ-carbamid, $C_{11}H_{16}O_2N_2Br_2$ (II.). 40 g Brom werden langsam zu einer Lsg. von 40 g KOH in 50 ccm W. und 200 g Eis zugefügt u. diese Lsg. mit einer Suspension von 20 g Kampforyl-ψ-carbamid in 100 g W. versetzt. Die Verb. wird durch eine eiskalte, gesättigte Lsg. von $NaHCO_3$ gefällt. Farblose Nadeln aus k. A. + Wasser. Wird bei 100° gelb und explodiert bei 120° heftig. $[\alpha]_D$ = 30,9 (0,2428 g in 25 ccm Chlf.), l. in h. Bzl. Hexagonale Platten aus Bzl., sll. in Eg. Blättchen aus Eg. + W., ll. in k. A., Chlf. u. Ä. Liefert mit Phenylhydrazin Phenylazoimid, oder wenn ein Überschuſs vorhanden ist, Brombenzol. — *Kampforyldichlor-ψ-carbamid*, $C_{11}H_{16}O_2N_2Cl_2$. Darst. und Konstitution analog. Weiſse Nadeln aus k. A. + W. Zers. sich bei 140° plötzlich, aber ohne Knall. $[\alpha]_D$ = 26,5° (0,2987 g in 50 ccm Chlf.)., wl. in Bzl., zwl. in Ä., ll. in Pyridin und Essigester. — *Kampforylmethylbrom-ψ-carbamid*, $C_{12}H_{19}O_2N_2Br$. Entsteht analog aus dem Methyl-ψ-carbamid. Nadeln aus k. A. + W. Zers. sich bei 101° plötzlich. $[\alpha]_D$ = 9,5° (0,3275 g in 25 ccm Chlf.), wl. in Ä., sll. in Bzl. und Eg., ll. in Chlf. — *Kampforylmethylchlor-ψ-carbamid*, $C_{12}H_{19}O_2N_2Cl$. Schneeweiſse Nadeln aus A., zers. sich bei 147° plötzlich, zwl. in k. A. Ist anscheinend optisch-inaktiv, zwl. in h. Bzl. und Ä., zll. in h. Eg. und Essigester, aus denen es in Prismen kristallisiert. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 74. 9/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 402—8. London. Royal College of Science.) Posner.

Allen Neville, *Die Auflösung der 2,3-Dihydro-3-methylinden-2-carbonsäure in ihre optisch-aktiven Isomeren.* Die Darst. der racemischen S. geschah, indem aus Benzylacetessigester durch Stehenlassen mit der achtfachen Menge konz. H_2SO_4 *3-Methylinden-2-carbonsäure* (I.) gewonnen, und diese in Sodalsg. durch Natriumamalgam zur *2,3-Dihydro-3-methylinden-2-carbonsäure* (II.) reduziert wurde. Die

$$\text{I. } C_6H_4\left<\begin{matrix}C(CH_3)\\ CH_2\end{matrix}\right>C\cdot COOH \qquad \text{II. } C_6H_4\left<\begin{matrix}C(CH_3)H\\ CH_2\end{matrix}\right>CH\cdot COOH$$

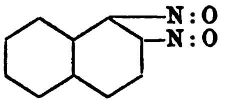
Spaltung in die optisch-aktiven Isomeren gelang durch fraktionierte Kristallisation des l-Menthylaminsalzes. Da die S. zwei asymm. Kohlenstoffatome besitzt, sind theoretisch vier optisch-aktive Isomere möglich, doch wurden nur zwei erhalten, und zwar in so guter Ausbeute, daſs anscheinend nur das eine Paar von Isomeren bei der Reduktion gebildet worden ist.

l-Menthylaminsalz der r-S. $C_{11}H_{11}\cdot COOH, C_{10}H_{19}NH_2$. Entsteht beim Mischen der äth. Lsgg. von S. und Base. Dunkelgefärbte Kristalle aus Essigester; F. 152°; unl. in W., sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Durch 6-maliges Umkristallisieren wurde hieraus das l-Menthylaminsalz der d-S. erhalten. Dasselbe bildet weiſse Nadeln vom F. 170°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in Ä. und Essigester, unl. in W. Es ergab beim Schütteln mit Natronlauge und Ä., beim Ansäuern der alkal. wss. Fl. *d-2,3-Dihydro-3-methylinden-2-carbonsäure*, $C_{11}H_{12}O_2$. Lange, flache Nadeln; F. 86°; unl. in W., sll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$ = +67,28° (0,3760 g in 20 ccm A.) +76,86° (0,2472 g in 20 ccm Bzl.), +89,33° (0,1959 g in 20 ccm Toluol). Wird beim Er-

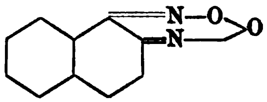
hitzen mit Natronlauge oder verd. H_2SO_4 nicht racemisiert. Na-, K- und Ba-S[illegible] sind l. in W., Ag- u. Pb-Salz unl. in Wasser. Das Ba-Salz bildet Nadeln au[illegible] $[\alpha]_D = +24,02^\circ$ (0,4121 g in 20 ccm W.). — *Methylester*, $C_{12}H_{14}O_2$. Kristalle [illegible] F. 68°. $[\alpha]_D = 63,22^\circ$ (0,2151 g in 20 ccm A.). Aus den Mutterlaugen des l-[illegible] thylaminsalzes der d-Säure wurde die *l-2,3-Dihydro-3-methylinden-2-carbonsäure* [illegible] halten. Nadeln aus verd. A.; F. 86°. Gleicht der d-Säure. $[\alpha]_D = -$[illegible] (0,2565 g in 20 ccm A.), $-75,56^\circ$ (0,1641 g in 20 ccm Bzl.). Durch Mischen v[illegible] wieder die r-Säure erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 64—65. 23/2.; J. Ch[illegible] Soc. London **89**. 383—87. März. Chelmsford. County Lab.) POSNER.

Giacomo Ponzio, *Über die Konstitutionsformel des 1,2-Dinitrosonaphtalins*. Die *Dinitrosobenzole* und *-naphtaline*, $C_6H_4(NO)_2$, bezw. $C_{10}H_6(NO)_2$ werden [illegible] als *Peroxyde*, $R\!<\!\begin{matrix}N-O\\ |\\ N-O\end{matrix}$ ($R = C_6H_4$, bezw. $C_{10}H_6$), der entsprechenden Chinon- [illegible] Naphtochinondioxime, $C_6H_4(:NOH)_2$ u. $C_{10}H_6(:NOH)_2$, betrachtet, ohne daß [illegible] Beweise zu Gunsten dieser Formeln vorlägen. Von den für das *1,2-Dinitrosonaph-talin* in Betracht kommenden Formeln I. u. II. ist nun die Peroxydformel (II.) [illegible] zunehmen, weil dasselbe entgegen KOREFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 182) [illegible] den von ANGELI (Gaz. chim. ital. **22**. II. 473) angegebenen Bedingungen sich [illegible] *Naphtofurazan* (Formel III.) reduzieren läßt, das das innere Anhydrid des [illegible] oxims, $C_{10}H_6(:NOH)_2$, ist. Aus der Konstitution des 1,2-Dinitrosonaphtalins [illegible]

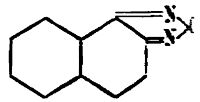
I.



II.



III.



sich noch nicht mit zwingender Notwendigkeit die aller anderen analogen Ve[illegible] zumal sich aus ihnen vielfach die entsprechenden Furazanverbb. nicht gewin[illegible] lassen. Wahrscheinlich wird man auch Unterschiede in der Konstitution der [illegible] und der p-Dinitrosoverbb. zu machen haben, da sich dieselben verschieden [illegible] gegen Oxydationsmittel verhalten. Die p-Verbindungen liefern dabei leicht [illegible] entsprechenden p-Dinitrokohlenwasserstoffe, die o-Derivate werden dagegen nicht angegriffen.

Zur Reduktion des *Peroxyds* des *β-Naphtochinondioxims* werden 5 g desselben in 200 ccm konz. HCl suspendiert, einige Stunden mit Sn bei 60—70° behandelt, die unl. M. mit konz. HCl gewaschen und mit PAe. erhitzt. Aus der PAe.-L[illegible] scheiden sich beim Aküblen weiße Nadeln des von GOLDSCHMID u. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 216. 803. 2067) beschriebenen *Naphtofurazans*, $C_{10}H_6$[illegible] F. 78°, ab. Aus dem in PAe. unl. Rückstand fällt in wss. Lsg. konz. HCl [illegible] das Chlorhydrat des *1,2-Naphtylendiamins*, $C_{10}H_6(NH_2)_2, 2HCl$, aus. Bei ganz [illegible] Erhitzen von 2 g des Peroxyds in 40 g konz. H_2SO_4 mit 4,5 g HNO_3, D. 1,[illegible] 12 g H_2SO_4 auf 40—50° erhält man das *Dinitroderivat* des *Peroxyds* des *β-Naphto-chinondioxims*, $C_{10}H_4(NO_2)_2N_2O_2$, aus Eg. gelbe Prismen, F. 212°, unl. in A. [illegible] Chlf., Bzl., etwas l. in Äthylacetat u. HNO_3, l. in Alkalien mit roter Farbe. [illegible] aus Atti della R. Accad. delle scienze di Torino **41**. 25/3.* [März.] Turin. Ch[illegible] Univ.-Inst. 6 SS. Sep. v. Vf.) ROTH-Breslau.

Giacomo Ponzio, *Einwirkung von Natriumhypochlorit auf die Dioxime*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Mit Natriumhypochlorit liefert *p-Chinondioxim p-Dinitrobenzol* [illegible] *β-Naphtochinondioxim 1,2-Dinitrosonaphtalin*, während die Dioxime des Benzils [illegible] des Kampfochinons unter denselben Bedingungen die entsprechenden Peroxyde [illegible]

geben. Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Rk. zwischen NaOCl und den Dioximen um die Abspaltung von 2H unter B. einer cyklischen Peroxydverb. nach dem nebenstehenden Schema. Die Oxydation tritt fast augenblicklich bereits in

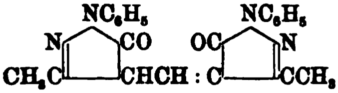


der Kälte ein u. liefert in fast theoretischer Ausbeute reinere Prodd. als bei der Einw. von Ferricyankalium. Man verfährt am besten so, daſs man in die neutrale NaOCl-Lsg., erhalten durch Sättigung einer 10%ig. NaOH-Lsg. mit Cl, die Lsg. des betreffenden Dioxims in NaOH gieſst.

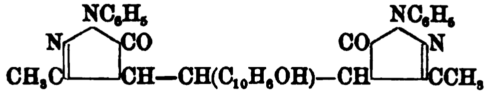
Experimenteller Teil. Das *β-Dioxim* des *Benzils* entsteht nach der Methode von GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2176) am besten beim dreistündigen Erhitzen von 4 g Benzil mit 2,8 g Hydroxylaminchlorhydrat, 12 g absolutem A. und 3—4 Tropfen konz. HCl im Einschmelzrohr auf 170°. — Das aus 50%ig. A. umkristallisierte Dioxim, F. 207°, (5 g) ergibt, in 50 g 10%ig. NaOH gel., beim Eingieſsen in 200 ccm NaOCl das *Peroxyd* des *Dioxims* des *Benzils*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, aus A. lange, weiſse Nadeln, F. 114°. Dasselbe ist bereits, allerdings nicht so rein, von KOREFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 184), sowie von AUWERS und MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 804; **22**. 716) erhalten worden. — Das nach NIETZKI u. GUITERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 429) gewonnene p-Chinondioxim, aus 50%ig. A. graue Prismen, F. 240°, ergibt mit NaOCl in theoretischer Ausbeute *p-Dinitrobzl.*, $C_6H_4(NO_2)_2$, wohl unter intermediärer B. von p-Dinitrosobzl., $C_6H_4(NO)_2$. — Das nach der Methode von KEHRMANN u. MESSINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2815) — dieselbe ist der von GOLDSCHMIDT u. SCHMID (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2066) vorzuziehen — bereitete *β-Naphtochinondioxim* ergibt mit NaOCl das bereits durch ILINSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 349) bekannte *1,2-Dinitrosonaphtalin*, $C_{10}H_6(NO)_2$, F. 127°. — *α-* u. *β-Dioxime* des *Kampfochinons* (vgl. ANGELICO u. MONTALBANA, Gaz. chim. ital. **30**. I. 300; C. **1900**. II. 1870) ergeben mit NaOCl das von FORSTER (J. Chem. Soc. London **83**. 525; C. **1903**. I. 1352) bereits beschriebene *Peroxyd* des *Kampfochinondioxims*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, Prismen, F. 145°. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle scienze di Torino **41**. 11/2.* [Januar.] Turin. Chem. Univ.-Inst. 8 SS. Sep. v. Vf.) ROTH-Breslau.

M. Betti u. C. M. Mundici, *Über eine Kondensationsreaktion der Pyrazolone.* Mit *β-Oxynaphtaldehyd* (vgl. Vff., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 542; C. **1905**. I. 447) liefert *Pyrazolon* unter Abspaltung von W. und gleichzeitig des Naphtolrestes das *Methenylbismethylphenylpyrazolon* (Formel I.). Mit analogen Verbb., wie z. B. *Methylisooxazolon*, oder mit teilweise substituierten Pyrazolonen, wie z. B. *1,3,4-Phenylmethyläthylpyrazolon*, oder auch z. B. mit *Malonester* reagiert der β-Oxynaphtaldehyd nicht, während er z. B. mit aromatischen Aminen in n. Rk. Anilide und Hydrazone bildet. Offenbar hängt die obige Rk. mit der schon von CLAISEN (LIEBIGs Ann. **297**. 37) hervorgehobenen Tendenz der Pyrazolone zusammen, die Gruppierung >CH—CH : C< zu bilden. Intermediär wird der Aldehyd addiert unter B. einer unbeständigen, bald unter Abspaltung des β-Naphtols zerfallenden *Verb.* (Formel II.); im Falle des Methylphenylpyrazolons lieſs sich ein derartiges

I.



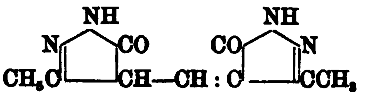
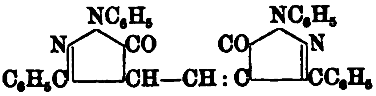
II.



Zwischenprod. auch isolieren. Die Rk. bleibt dieselbe, auch wenn die Komponenten in molekularem Verhältnis gemischt werden; Derivate des Typus >C : CHR entstehen nicht, vielmehr hinterbleibt unveränderter Aldehyd. Andere Oxyaldehyde

wie *Salicyl-*, *Anisaldehyd* und *Piperonal* zeigen nicht das Verhalten des β-Oxynaphtaldehyds.

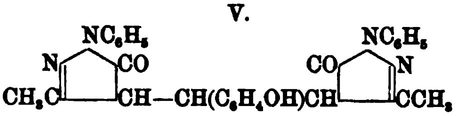
Experimenteller Teil. *Methylenylbismethylphenylpyrazolon*, $C_{21}H_{18}O_2N_4$ (Formel I.). B. Man kocht einige Minuten die alkoh. Lsg. eines Gemisches von 0,85 g β-Oxynaphtaldehyd und 1,7 g Methylphenylpyrazolon neben β-Naphtol. Gelbliche Nadeln, F. 180°, l. in sd. A., swl. in anderen organischen Solvenzien, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiver Gelbfärbung und l. in NaOH. Das bei der B. dieser Verb. auftretende Zwischenprod., das *β-Oxynaphtylidenbismethylphenylpyrazolon*, $C_{31}H_{26}O_3N_4 + C_2H_5OH$ (Formel II.), läßt sich isolieren, wenn man ein Gemisch von 2 g Methylphenylpyrazolon und 1 g Aldehyd in je 10—15 ccm A. gel., nach 5—6 Minuten in das Vakuum über H_2SO_4 bringt, nach beginnender Ausscheidung weißer Nadeln sogleich die überstehende Fl. entfernt und mit A., dann mit Ä. wäscht. Weiße M., bei 118° zu einer gelbroten, trüben Fl. schm., die gegen 140° durchscheinend wird. Zers. sich sehr rasch, schon bei längerem Aufbewahren über H_2SO_4 im Exsikkator sich in das gelbe Methenylprod. umwandelnd. — *Methenylbismethylpyrazolon*, $C_9H_{10}O_2N_4$ (Formel III.). B. aus der alkoh. Lsg. des β-Oxynaphtaldehyds u. des Methylpyrazolons nach kurzer Zeit bereits in der Kälte, sofort in der Wärme. Die in der Kälte sich abscheidenden gelben Nadeln enthalten noch 1 Mol. C_2H_5OH und schm. bei 130—140°. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz gelbrot unter B. eines feinen Kristallpulvers, das bei weiterem Erhitzen gegen

III.  IV. 

250° sich verändert und über 300° unter Bräunung schmilzt; l. in sd. A., swl. in anderen Solvenzien, l. in konz. H_2SO_4 und NaOH mit Gelbfärbung. Diese Verb. entsteht auch bei etwa $^1/_2$-stünd. Erhitzen von 1,9 g Methylpyrazolon u. 1 g Formamid auf 150—160°.

Methenylbisdiphenylpyrazolon, $C_{31}H_{22}O_2N_4$ (Formel IV.). B. wie die vorher beschriebenen Verbb. Aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 249—250°, löslich in NaOH und konz. H_2SO_4 mit Gelbfärbung. — *o-Oxybenzalbismethylphenylpyrazolon*, $C_{27}H_{24}O_3N_4$ (Formel V.). B. bei etwa $^1/_4$-stünd. Erhitzen von 1,2 g Salicylaldehyd und 1,7 g Methylphenylpyrazolon in alkoh. Lsg. Aus A. farblose Nadeln, F. 228—230°, wl. in anderen organischen Solvenzien, l. in konz. H_2SO_4 und in NaOH. Das analog erhältliche *Anisalbismethylphenylpyrazolon*, $C_{28}H_{26}O_3N_4$, kristallisiert aus A. in farblosen Nadeln mit 1 Mol. C_2H_5OH, F. 148°, l. in NaOH und konz. H_2SO_4. Piperonal liefert in entsprechender Weise das bereits von TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 864; C. **1900**. I. 977) beschriebene *3,4-Dioxymethylenbenzalbismethylphenylpyrazolon*, F. 143°. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 178—87. 7/4. 1906. [11/7. 1905.] Florenz. Ist. di Studii superiori.)

V.



ROTH-Breslau.

J. v. Zawidzki, *Einige physikalische Konstanten des reinen Pyridins.* Das durch Trocknung und fraktionierte Dest. gereinigte Pyridin „KAHLBAUM" wies folgende Konstanten auf: F. —42°; Kp_{760}. 115,1°; $D^{25}{}_4$. 0,97794; $n_D{}^{25} = 1,50700$; $\frac{n-1}{D} = 0,5185$; Mol.-Refr. 41,02. Außerdem wurden Erstarrungstemperaturen einer Reihe Pyridinessigsäuregemische bestimmt. (Chem.-Ztg. **30**. 299. 4/4. Riga. Polytechnikum.)

v. ZAWIDZKI.

M. T. Bogert und **A. W. Dox**, *Notiz über die Kondensation von Succinylobernsteinsäureestern mit Amidinen.* Vff. haben vor kurzem (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1302; C. **1905**. II. 1784) eine Verb. beschrieben, die *Dihydrodimethyldioxynaphtotetrazin* genannt und als Derivat einer noch unbekannten Körperklasse angesehen wurde. Das entsprechende Diphenylderivat ist schon früher von PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2625) auf analogem Wege (aus Succinylobernsteinsäureester und Benzamidin) dargestellt und unter dem Namen *Dihydrodiphenyldioxyantetrazin* beschrieben worden. Vff. weisen auf die Analogie im Verhalten dieser beiden Derivate hin. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 398—99. März. [19/1.] Columbia Univ.) ALEXANDER.

J. H. Long, *Einige Untersuchungen über Kaseïnsalze.* Die als „*Kaseïn*“ bezeichnete, durch S. oder Lab ausgefällte Substanz zeigt bei verschiedenen Milchsorten ein sehr verschiedenes, für jede Milchsorte charakteristisches Aussehen. Die Grenzen werden durch das sehr grobflockige Kaseïn der Kuhmilch u. das äufserst feinflockige Kaseïn der Frauenmilch gebildet, zwischen diesen Grenzen liegen die anderen Milchsorten. Vf. berichtet über Verss. zur Aufklärung der noch offenen Frage, ob diese physikalischen Verschiedenheiten durch tatsächliche Verschiedenheiten der Konstitution, oder durch die Ggw. anderer, bei der Fällung mitgerissener Proteïnsubstst. veranlafst werden. Die zu den Verss. benutzten Kaseïnproben wurden nach der HAMMARSTENschen Methode dargestellt. Durch Centrifugieren möglichst vollkommen entfettete Milch wurde stark verd., mit etwas Essigsäure gefällt, der Nd. in sehr verd. Alkali (NH_3 oder Soda) aufgenommen, und diese Lsg. nach starker Verdünnung wieder mit schwacher Essigsäure gefällt. Diese Operation wird 4—5-mal wiederholt, der Nd. mit Wassser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft und schliefslich im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Das so erhaltene, reine Kaseïn enthält ca. 2% W., das bei 105° entfernt werden kann. Dieses Verf. kann bei verschiedenen Milchsorten mit verschiedenartigem Erfolge angewendet werden. Aus Kuh- und Ziegenmilch wurden gute Prodd. erhalten, während bei Frauenmilch die Resultate nicht befriedigend waren.

Mit so dargestellten Kaseïnen (aus Kuh- und Ziegenmilch) hat Vf. die folgenden Bestst. ausgeführt: a) Das Äquivalentgewicht durch Titration mit $^1/_{10}$-n. Alkali gegen Phenolphtaleïn. — b) Die elektrische Leitfähigkeit der so erhaltenen Salzlagg. und von Salzlagg., die mit einer halb so grofsen Menge Alkali dargestellt worden sind. — c) Das optische Drehungsvermögen der Salzlsgg. — d) Das Verhalten des Kaseïns bei der Digestion mit Pepsin u. HCl u. die Änderungen der Leitfähigkeit des Digestionsgemisches. — Die bei den Kaseïnen aus Kuh- und aus Ziegenmilch erhaltenen Resultate weisen nur in einem Punkte Verschiedenheiten auf u. zwar im Äquivalentgewichte (1190 beim Kaseïn aus Ziegenmilch gegen 1124 beim Kaseïn aus Kuhmilch). Die Leitfähigkeiten für gleiche Mengen Alkali sind annähernd die gleichen. Das gröfsere Äquivalentgewicht in dem einen Falle könnte auf die Ggw. eines kleinen, an das Kaseïnmolekül addierten Komplexes oder auf andere kleine Gruppen zurückgeführt werden, die bei der Darst. nicht leicht entfernt werden können, aber keinen Einflufs auf die Leitfähigkeit oder das Drehungsvermögen auszuüben brauchen. Die Möglichkeit der Existenz solcher additiver Gruppen ist schon häufiger angenommen worden und würde mit dem allgemeinen Charakter des Kaseïns als einer relativ starken S. im Einklang stehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 372—84. März 1906. [Dez. 1905.] Chicago.) ALEXANDER.

Physiologische Chemie.

E. Winterstein und **O. Hiestand**, *Zur Kenntnis der pflanzlichen Lecithine. Vorläufige Mitteilung.* Die aus Cerealien dargestellten Lecithinpräparate lieferten beim Kochen mit verd. SS. neben Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure und Cholin auch (bis ca. 16%) Zucker. Dieser bestand aus einem Gemisch von Hexosen und Pentosen: aus Galaktose, wahrscheinlich d-Glucose (Osazon, F. 204°), einer Pentose u. einer Methylpentose. Vollständige Abspaltung des Zuckers wurde durch 5-stdg. Kochen mit 5% H_2SO_4 erreicht; durch Fermente konnte nur eine geringe Menge Zucker abgespalten werden. — Ein Lecithin aus den Samen von Lupinus albus (mit 2,74% P), wie eines aus Kiefern- und Erlenpollen zeigten dasselbe Verhalten. Ein aus Boletus edulis erhaltenes Lecithin gab beim Kochen mit SS. eine die FEHLINGsche Lsg. reduzierende Fl., die Quantität der reduzierenden Substanz war unbedeutend. — Getrocknete Kastanienblätter wurden mit Ä. vollständig extrahiert, der Rückstand mit A. ausgekocht. Der äth. Extrakt liefert nach Entfernen des Ä. einen Rückstand, der beim Kochen mit S. eine die FEHLINGsche Lsg. reduzierende Fl. gab. Die von den Lösungsmitteln befreiten Extrakte wurden vereinigt, mit Ä. behandelt; die äth. Lsg. von Ä. befreit, der farbstoffhaltige Rückstand mit 5% H_2SO_4 9 Stdn. gekocht; die vom Ungelösten getrennte Fl. wurde mit $Ba(OH)_2$ neutralisiert, die vom $BaSO_4$ getrennte Lsg. eingedunstet, der Sirup mit A. ausgezogen, die alkoh. Lsg. eingedunstet, mit HNO_3 oxydiert. Dabei entstand nicht unbeträchtliche Menge Schleimsäure; ferner liefs sich aus dem Sirup ein Osazon herstellen (F. 204°). — Demnach geht das Lecithin mit gewissen Substanzen feste Verbb. ein, die z. B. bei der Assimilation eine Rolle spielen. — In den aus Cerealien dargestellten „Lecithinpräparaten" ist der P-haltige Komplex, der sich in Verb. mit den Kohlehydraten vorfindet, nicht nur Lecithin. — Es ist nicht statthaft, für alle in Ä. und A. l. organischen P-Verbb., die in den Pflanzen vorkommen, den Namen Lecithin zu gebrauchen, sondern dieselben sind unter der Bezeichnung *Phosphatide* zusammenzufassen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 496—98. 25/4. [23/3.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. des Polytechnikums.) RONA.

E. Schulze, *Neue Beiträge zur Kenntnis der Zusammsetzung und des Stoffwechsels der Keimpflanzen.* Die Unters. bezweckte, die Keimpflanzen von *Lupinus albus*, von *Soja hispida*, von *Pisum sativum* und von *Cucurbita Pepo* auf das Vorhandensein von Guanidin, Ornithin, Phenyläthylamin, Tetramethylendiamin und Pentamethylendiamin zu prüfen. Die angewandte Methode war im allgemeinen die folgende (bezüglich der zahlreichen Einzelheiten cf. Original). Die in den Keimpflanzenextrakten durch Phosphorwolframsäure erzeugten Ndd. wurden in W. verteilt, mit $Ba(OH)_2$ zerlegt und so lange mit einem Rührwerk behandelt, bis alles NH_3 entwich. Die Basenlsg. wurde filtriert, mit CO_2 behandelt, mit HNO_3 genau neutralisiert, am Wasserbad stark eingeengt und mit $AgNO_3$ versetzt; der dadurch hervorgerufene Nd. schlofs Nukleïnbasen ein. Aus dem Filtrat von diesem Nd. wurden nach Verf. von KOSSEL und KUTSCHER zuerst *Histidin*, dann *Arginin* als Ag-Verb. ausgefällt. Trennung von *Guanidin* vom Arginin erfolgte nach KUTSCHER (Centr.-Bl. f. Physiol. **18**. 248; C. **1904**. II. 672). Das Filtrat vom Argininsilbernd. wurde durch HCl vom gel. Ag befreit, mit H_2SO_4 neutralisiert; das Filtrat vom $BaSO_4$ wurde stark eingeengt u. nach starkem Ansäuern mit H_2SO_4 mit Phosphorwolframsäure gefällt. Die bei der Verarbeitung der Phosphorwolframsäurendd. erhaltenen Basenlsgg. wurden mit HCl neutralisiert, im Wasserbad verdunstet, die gewonnenen Chloride vollständig getrocknet und wiederholt mit k., absol. A. aus-

gezogen. Die alkoh. Extrakte wurden eingedunstet, die Rückstände in W. gel. u. einer fraktionierten Fällung mit Merkurichlorid unterworfen. Weitaus der gröfste Teil der in Form salzsaurer Salze in die alkoh. Lsg. eingegangenen Basen gab mit Merkurichlorid wl. Doppelsalze; diese wurden aus W. unter Zusatz von Merkurichlorid umkristallisiert, mit H_2S zers. Es fand sich stets salzsaures *Cholin* in grofser Menge vor. Zur Trennung der in dem im absol. A. ungel. gebliebenen Reste etwa vorhandenen Basen (*Lysin*, *Ornithin*, *Tetra-* und *Pentamethylendiamin*) von den anorganischen Substanzen wurde die Löslichkeit ihrer Chloride in Methylalkohol, sowie ihre Fällbarkeit durch Merkurichlorid unter Zusatz von Alkali benutzt. Die Fl., die nach dem Auskristallisieren der Quecksilberdoppelsalze übrig geblieben war, wurde auf Guanidin untersucht. Zur Prüfung der Extrakte auf *Phenyläthylamin* wurde der Umstand verwertet, dafs das Chlorid dieser Base in wss. Lsg. mit Merkurichlorid eine kristallinische Fällung gibt, die sich in A. löst. — (Über Fällung mit Phosphorwolframsäure cf. Original.)

Wie die Verss. zeigen, konnten in den untersuchten Objekten nur Arginin, Histidin, Lysin, Cholin, Trigonellin und Lipanin, nicht jedoch die oben erwähnten Basen isoliert werden. Arginin wurde aus allen, Histidin aus den meisten Keimpflanzen, Lysin nur aus den von Lupinus albus isoliert; ihre Menge war sehr gering, im Einklang mit der Anschauung, dafs diese Basen im Stoffwechsel der Pflänzchen dem Verbrauch unterliegen. In allen Untersuchungsobjekten konnte Cholin in relativ beträchtlicher Menge nachgewiesen werden. Diese Base nimmt, wie Beobachtungen an Soja hispida und Cucurbita Pepo zeigen, während des Keimungsvorganges zu. Auch das Lupanin und das Trigonellin (wie das Betaïn) werden während des Keimungsvorganges nicht aufgezehrt. Was das Guanidin, Ornithin, Tetra- u. Pentamethylendiamin und Phenyläthylamin anlangt, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs diese Basen im Stoffwechsel der Keimpflanzen gar nicht entstehen. — Als Prodd. des mit dem Keimungsvorgang verbundenen Eiweifsabbaues sind folgende Stickstoffverbb. zu nennen: Aminovaleriansäure, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan, α-Prolin, Arginin, Lysin, Histidin, Asparagin, Glutamin, NH_3. Sehr wahrscheinlich finden sich daneben auch Polypeptide vor (cf. Original). Aufserdem treten auch Alloxurbasen, wahrscheinlich als Abbauprodd. des Nukleïns, in den Keimpflanzen auf. — Weitere Unterss. zeigten, dafs die im Gewächshaus gezogenen Pflänzchen ebenso reich an Asparagin waren, als die, die sich im Zimmer entwickelt hatten. Frühere Beobachtungen bezüglich des Arginingehalts während der ersten Entwicklungsperiode bei Lupinus luteus — anfangs starke, später eine sehr langsame Zunahme — konnten bestätigt werden. Der Asparagingehalt war, im Gegensatz zum Arginin, während der letzten Vegetationsperiode in den Pflänzchen bedeutend gestiegen, obgleich kein Eiweifsverlust stattfand. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 507—69. 25/4. [27/3.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. des Polytechnikums.) RONA.

W. Palladin, *Die Arbeit der Atmungsenzyme der Pflanzen unter verschiedenen Verhältnissen* (vgl. S. 1441). Vf. untersuchte den Einflufs der Nahrung und des Entwicklungsstadiums auf die Atmungsenzyme bei verschiedenen höheren Pflanzen (Vicia faba, Ficus elastica, Plectogyne japonica, Piperomya marmorata), wie auch die Abhängigkeit dieser Enzyme vom anatomischen Bau u. vom umgebenden Medium. Vf. bediente sich bei seinen Unterss. der Abtötungsmethode durch niedrige Temperaturen (vgl. Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 240; C. **1905**. II. 639). Die Verss. zeigen, dafs die Atmungs-CO_2 der Pflanzen verschiedenen Ursprung hat: 1. Anaerobe CO_2 das Resultat der Arbeit der Carbonase. 2. CO_2, die nach der Ersetzung der H-Atmosphäre durch Luft von den unversehrten erfrorenen Pflanzen ohne Einführung irgend welcher Reagenzien ausgeschieden wird, Arbeit der Oxydase. 3. CO_2,

die nach Zusatz von Pyrogallol gebildet wird, Arbeit der Oxygenase. 4. Oxygenase-CO_2 und CO_2, die nach Zusatz von H_2O_2 ausgeschieden wird, bilden zusammen das Resultat der Arbeit der Peroxydase. Bezüglich der Resultate der Verss. s. S. 1441. — Die Atmungsenergie der Pflanzen hängt mit ihrem Gehalt an Nukleoproteïden zusammen (letztere durch Best. des N des durch Pepsin-HCl unverdauten Eiweifses bestimmt), wie dies Verss. an etiolierten Bohnenblättern zeigen. Auch bei erfrorenen verletzten Zwiebeln von Alliin Cepa ist die Atmungsenergie (Menge der ausgeschiedenen CO_2) proportional der B. von Nukleoproteïden gesteigert. — Eine starke CO_2-Ausscheidung durch Pflanzen läfst sich nur beobachten, wenn diese von Gas umgeben sind; werden die Pflanzen in W. gesetzt, so wird dies von einem starken Sinken der CO_2-Bildung begleitet. Bei abgetöteten Keimen liegt der Grund hierfür darin, dafs das W. ihnen gewisse l. Substanzen (Enzyme, Coenzyme oder Nährmaterial) entzieht. Keime, die in einen ausgekochten Extrakt aus Weizenkeimen gelegt worden waren, schieden beträchtlich mehr CO_2 aus als Keime, die sich in W. befanden. Auch durch Zuckerlsg. wird die Menge der ausgeschiedenen CO_2 stark vergröfsert, so dafs die Frage, ob dem Extrakt nur die Bedeutung eines Nährmaterials zukommt, oder ob er auch ein stimulierendes Coenzym enthält, offen bleibt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 407—51. 25/4. [12/3.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. der Univ.) Rona.

Friedrich Kraus, *Über das Vorkommen von Albumosen im normalen Hundeblut.* Albumosen gehören in kleinen Mengen zu den normalen Bestandteilen des Hundeblutes. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **3**. 52—57. 4/4. K. K. Krankenanstalt Rudolf-Stiftung. Chem.-pathol. Lab.) Abderhalden.

W. Mazurkiewicz, *Über den Einflufs des Pankreassaftes auf den Blutdruck und auf die Funktionen des Pankreas und der Submaxillardrüse.* In das Blut eingeführter Magensaft hat keinen Einflufs auf den Blutdruck u. auf die Tätigkeit des Pankreas u. der Submaxillardrüse, Pankreassaft dagegen erniedrigt ersteren, ohne hingegen auf die Herzaktion einzuwirken. Die Sekretion der Speicheldrüsen wird gleichzeitig gesteigert u. ebenso die der Pankreasdrüse. Die mineralischen Bestandteile des Pankreassaftes sind ohne Einflufs, dagegen wird dieser durch Erhitzen und Filtrieren des Saftes nicht aufgehoben. Auch inaktiver Pankreassaft bewirkt Blutdruckserniedrigung. (Centr.-Bl. f. Physiol. **20**. 45—46. 21/4. Lemberg. Pharmak. Inst. d. Univ.) Abderhalden.

R. Otto u. **H. Sachs**, *Über Dissociationserscheinungen bei der Toxin-Antitoxin-Verbindung.* Es hat sich herausgestellt, dafs geeignet hergestellte Gemische von Toxin und Antitoxin bis zu einem gewissen Grade sich um so giftiger erweisen, je geringere aliquote Teile man von ihnen den Versuchstieren injiziert. Es gilt dies auch für die intravenöse Einführung des Gemisches von Toxin u. Antitoxin. Dieses scheinbar paradoxe Phänomen zeigt sich nur bei frisch hergestellten Toxin-Antitoxingemischen, es versagt nach einiger Zeit, vielleicht, weil dann das Toxin und Antitoxin bereits in festere Bindung zueinander getreten sind. Die ersten hierher gehörenden Beobachtungen stammen von Behring. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **3**. 19—27. 4/4. Frankfurt a. M. Kgl. Inst. f. exp. Therapie.) Abderhalden.

R. H. Kahn, *Über die Beeinflussung des Augendruckes durch Extrakte chromaffinen Gewebes (Adrenalin).* Der Injektion von Extrakten chromaffinen Gewebes folgt zugleich mit der Steigerung des Aortendruckes eine solche des Augendrucks. Letztere ist die Folge der passiven Erweiterung der Augengefäfse durch die Extraktwrkg. auf die glatte Muskulatur der Körpergefäfse und auf die glatten

Orbitalmuskeln. Die zu erzielende Steigerung des Augendruckes ist sehr bedeutend. Sie überdauert in der Regel die Blutdruckssteigerung erheblich. Der Augendruck sinkt im Gegensatz zum gesteigerten Blutdruck nur selten unter seine frühere Höhe. (Centr.-Bl. f. Physiol. **20**. 33—40. 21/4. Prag. Physiol. Inst. der deutschen Univ.) ABDERHALDEN.

Hans Winterstein, *Zur Frage der Sauerstoffspeicherung*. Vf. kommt unter Anwendung der von THUNBERG eingeführten mikrorespirometrischen Methode und des nach BAGLIONI isolierten Rückenmarks des Frosches zum Schlusse, daſs eine Sauerstoffspeicherung in den Nervencentren nicht stattfindet. (Centr.-Bl. f. Physiol. **20**. 41—44. 21/4. Rostock. Physiol. Inst.) ABDERHALDEN.

Otto v. Fürth und **Julius Schütz**, *Über die Bedeutung der Gallensäuren für die Fettverdauung*. Vff. führen die bekannte, die Fettspaltung beschleunigende Wrkg. der Galle auf deren Cholsäurekomponenten zurück. (Centr.-Bl. f. Physiol. **20**. 47. 21/4.) ABDERHALDEN.

Th. Pfeiffer, *Über Ausnutzung von Eiweiſsklystieren*. Genuine Eiweiſskörper werden in Klystieren sehr mangelhaft ausgenutzt. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **3**. 89—108. 4/4. Graz. Med. Klinik u. hygien. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Gustav Toepfer, *Über den Abbau der Eiweiſskörper in der Leber*. Durchblutung der Leber mit eigenem Blute u. ebenso mit körperfremdem Globulin führte zu keiner Anhäufung von Abbauprodd. im Blute, wohl aber war dies der Fall, wenn gleichzeitig der Darm durchblutet wurde. Eine Vermehrung der Abbauprodd. wurde auch nach Exstirpation der Nieren beobachtet. Wurde WITTEs Pepton durch die Leber geleitet, so zeigte sich eine geringe Vermehrung des koagulablen Eiweiſses. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **3**. 45—51. 4/4. Wien. Path.-chem. Lab. der K. K. Rudolf-Stiftung.) ABDERHALDEN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rudolf Woy, *Störung der Breslauer Wasserversorgung durch Mangansulfat*. Seit Ende März hat sich in der Wasserversorgung der Stadt Breslau eine Störung bemerkbar gemacht, die durch ein starkes Auftreten von Mangansulfat hervorgerufen wird unter gleichzeitiger Erhöhung von Calciumsulfat u. Alkalisulfaten. Die Härte, die früher gegen 7° betrug, ist auf 16—18° gestiegen. Bis Anfang 1905 wurde die städtische Wasserleitung durch Oderwasser gespeist, das durch ein System von Kiesfiltern gereinigt wurde. Seit Anfang 1905 wird unter allmählicher völliger Ausscheidung des Oderwassers Grundwasser eines in der Ohleniederung in der Nähe von Breslau gelegenen Geländes benutzt. Das Auftreten des Mangansulfats erfolgte gleich nach Überschwemmung des für die Grundwasserversorgung in Betracht kommenden Geländes. Die Herkunft des Mangansulfats, das die erste Zeit durchschnittlich eine Höhe von 0,10—0,12 g im Liter erreichte, ist noch nicht aufgeklärt. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 121—25. 15/4. [7/4.] Breslau.) WOY.

Backhaus, *Über aseptische Milchgewinnung*. Schon 1898 hat Vf. auf Mittel hingewiesen, den Keimgehalt der Milch sehr erheblich herabzusetzen. Sie bestanden im wesentlichen auf erhöhter Sauberkeit bei der Milchgewinnung im Stall. 1900 zeigte er gemeinsam mit APPEL, daſs bei Innehaltung besonderer Vorsichtsmaſsregeln Keimgehalte unter 1000, ja unter 100 erzielt werden konnten, die auſserdem meist nicht sporentragenden Arten angehörten, also leicht abtötbar waren.

Es bestätigte sich ferner, daß die Milch im Euter gesunder Kühe steril ist. In das Euter gebrachte Bakterien konnten darin nicht weiter leben, sondern wurden durch eine energische Rk. der Milchdrüse entfernt. Vf. hat in der Zwischenzeit den Gedanken der Desinfektion des Euters weiter ausgeführt u. praktisch erprobt. Erfahrungsgemäß üben Kupfersulfat, Borsäure, Lysoform u. Formalinpräparate bei täglicher Anwendung nicht im geringsten Nachteile aus. Im Gegenteil konnte beobachtet werden, daß die zahlreichen kleinen Verletzungen, Risse und Euterpocken u. s. w., die sich gewöhnlich bei frischmilchenden Tieren finden, nach mehrtägiger Desinfektion heilen, daß das Euter überhaupt zarter u. geschmeidiger wird. Das Euter der Kuh wird mit einem wasserdichten Beutel umhüllt und mit etwa 2 l desinfizierender Fl., nachdem vorher alle gröberen Schmutzteile durch Abreiben entfernt, und die ersten keimhaltigen Züge auf die Erde gemolken sind, innerhalb weniger Minuten desinfiziert. Benutzung von Melkmaschinen, z. B. der von THISTLE, vermindert noch weiter die in die Milch gelangende Keimzahl, so daß auch im Großbetriebe Milch mit weniger als 2000 Keimen erhalten werden kann. Pathogene Keime, besonders Tuberkelbacillen, sind in aseptisch gewonnener Milch geradezu ausgeschlossen, wenn man gesunde Tiere verwendet. Vf. behauptet direkt, daß die Tuberkulosebacillen entweder nur bei einer Eutertuberkulose, die man meist erkennen kann, oder durch Infektion von außen in die Milch gelangen. Aseptisch gewonnene Milch kann unbedenklich zum Rohgenuß empfohlen werden. (Milch-Ztg. **35**. 169—71. 14/4. Berlin.) WOY.

Hermann Brüning, *Über das Verhalten des Schwefels zu Milch (und Milchpräparaten), sowie zur Schleimhaut des Magendarmkanals.* H_2S bildet sich aus S durch Eiweißsubstanzen nur unter Mitwirkung von Mikroben. Rohe, schwefelhaltige Milch ist ein vorzügliches Mittel, um Antiseptika auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen. Das Eiweiß der Zellen des Magen- u. Darmepithels vermag bei Abwesenheit von Bakterien aus Schwefelpulver ebenfalls keinen H_2S zu bilden. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **3**. 157—69. 4/4. Rostock. Inst. f. Pharmak. u. physiol. Chemie.) ABDERHALDEN.

Waldemar Koch, *Über den Lecithingehalt der Milch.* (Vgl. S. 875.) Die WOODsche Methode zur Best. des Lecithins in der Milch besteht darin, daß 100 g Milch mit dem doppelten Volumen A. $^1/_2$ Stde. gekocht, abfiltriert, der Nd. zweimal mit A. ausgezogen wird; die alkoh. Filtrate werden bei 60° auf dem Wasserbad verdunstet, der Rückstand wird mit h. Ä. mehrmals ausgezogen, die Ä.-Lsg. filtriert, verdunstet, der äth. Rückstand mit 40—50 ccm W. emulgiert, mit chloroformhaltiger 0,5%ig. HCl niedergeschlagen. Der Nd. wird in A. gel., das Kephalin mit ammoniakalischer Bleizuckerlsg. entfernt, das Lecithin im Filtrat aus dem vorhandenen P bestimmt. Aus dem P-Gehalt des Nd. berechnet sich das Kephalin. — Vf. hat weiterhin folgendes Verf. angewandt: 3 l entfettete Milch werden mit A. und dann mit Ä. behandelt, aus der Ä.-Lsg. werden Lecithin u. Kephalin mit Aceton niedergeschlagen; der Nd. wird in A. gel., das Kephalin mit Bleizucker entfernt, aus der entbleiten A.-Lsg. wurde die Chlorkadmiumverb. des Lecithins dargestellt. Die Ausbeute war gering, doch ist das V. von Lecithin und Kephalin in der Milch sicher. Die negativen Resultate von SCHLOSSMANN (Arch. f. Kinderheilkunde **40**. 18) rühren davon her, daß SCHLOSSMANNs Vers., das Lecithin aus Milch mit Ä. quantitativ auszuschütteln, kein richtiges Ergebnis liefern konnte, da Lecithin sich in seinen physikalischen Eigenschaften von den Fetten streng unterscheidet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 327—30. 25/4. [20/2.] Columbia. Mo. Lab. of Physiolog. Chemistry of the Univ. of Missouri.) RONA.

Fr. Krull, *Resultate der mit Hatmakerschem Milchpulver angestellten Verdauungs-*

versuche. Das nach diesem Verf. (S. 625) hergestellte Milchpulver entspricht vollkommen der Zus. der Milch, aus der es gewonnen wurde, Vollmilch oder halbentrahmter, abzüglich W., der Säuregrad der daraus wieder hergestellten Milch ist sehr gering, und die Haltbarkeit infolge der Keimfreiheit des Präparates wesentlich gröfser. Damit angestellte Verdauungsverss. ergaben im Vergleich zu frischer Milch sehr günstige Resultate; Fett und Eiweifs haben in der Milchpulvermilch offenbar eine Veränderung erfahren, welche sie leichter verdaulich macht, die Gerinnung erfolgt nicht in Klumpen, sondern in feinen Flocken. Vom Körper wird das Milchpulver in vollkommen normaler Weise aufgenommen. Säuglinge nehmen die daraus hergestellte Milch gern und mit bestem Erfolg. In New-York wurden 850 Kinder im Alter von 5 Tagen bis über 2 Jahre damit ernährt, ohne dafs eins der Kinder starb. — Das HATMAKERsche Milchpulver eignet sich deshalb auch ganz besonders als Nährpräparat für kranke und schwächliche Personen, da ihnen auf diese Weise die Milchbestandteile in konz. Form, ohne die grofsen Wassermengen der Kuhmilch zugeführt werden können. Bei der vollkommenen Haltbarkeit des Milchpulvers und dem billigen Preise dürfte es zu einem wichtigen Nahrungsmittel z. B. auch für Heer, Marine etc. werden. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 165—75. April. Paris.) DITTRICH.

H. Roger, *Über Fälschung von Leinkuchen.* Zur Verfälschung von Leinkuchen dienen an erster Stelle Erdnufsschalen, Kakaoschalen, Prefsrückstände des weifsen Mohns, seltener Kleie von Getreidearten, Rückstände von blauem Mohn, Rapskuchen, Ackersenfkuchen, Baumwollsaatmehl u. ähnliches. Auch auf Zusätze von Kochsalz, Sand u. Kalk ist Rücksicht zu nehmen. Zur Feststellung letzterer dient die Best. der Asche, die in normalen Leinkuchen nicht über 9% hinausgeht mit 1—2% in HCl Unl. Der Nachweis der anderen Verfälschungen mufs mkr. erfolgen, die prozentische Schätzung der Höhe des Beisatzes durch Vergleich der Bilder von Leinkuchen mit selbst gemachten Zusätzen. Ein natürlicher Besatz wird bis zu 4% gestattet. Vf. beschreibt eingehend, wie er die mkr. Präparate vorbereitet und die prozentische Schätzung vornimmt. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 136—42. 15/4.) WOY.

Mineralogische und geologische Chemie.

Jean Becquerel, *Über die Veränderungen der Absorptionsbanden eines Kristalles im Magnetfelde.* (Vgl. S. 1482.) In der vorhergehenden Mitteilung waren die Erscheinungen bei zu den Lichtstrahlen senkrechtem Magnetfelde beschrieben worden. Sind die Kraftlinien zu diesem parallel, so sind zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich dafs die optische Achse parallel und senkrecht zu den Kraftlinien steht. Im letzteren Falle werden mit den früher beschriebenen identische Resultate erhalten. Ist die Achse parallel, so ist das ordentliche Spektrum allein sichtbar, die Ränder aller Banden verschieben sich. Die im Magnetfelde eintretende Verdopplung der Linien ist dem Zeemanneffekt entgegengesetzt gerichtet. Andere Erscheinungen machen es wahrscheinlich, dafs gewisse Banden durch die Schwingungen *positiver* Elektronen verursacht werden, wie sie bisher in magnetoptischen Phänomenen noch niemals beobachtet wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 874—76. [9/4.*].) SACKUR.

H. Buisson, *Über die Veränderungen einiger Eigenschaften des Quarzes.* Der Vf. besitzt zwei sehr schöne, vollständig klare Stücke von Quarz, die in ihren Eigenschaften nicht gleich sind. Die D. der beiden Proben beträgt bei 0° 2,650642 und 2,650737. Die Ausdehnung wurde nach einer optischen, früher veröffentlichten

Methode (Ann. Chim. Phys. [8] **2**. 78) gemessen. Für die Richtung parallel zur Achse wurde erhalten:

$$\text{für I.} \quad e = e_0\,[1 + 10^{-8}\,(695{,}1\,t + 1{,}10\,t^2)]$$
$$\text{„ II.} \quad e = e_0\,[1 + 10^{-8}\,(712{,}3\,t + 0{,}84\,t^2)],$$

für die Richtung senkrecht zur Achse:

$$\text{für I.} \quad e = e_0\,[1 + 10^{-8}\,(1284{,}0\,t + 1{,}80\,t^2)]$$
$$\text{„ II.} \quad e = e_0\,[1 + 10^{-8}\,(1318{,}5\,t + 1{,}24\,t^2)].$$

Um ähnliche Differenzen variieren die Brechungsindizes und das Drehungsvermögen; alle diese Gröfsen waren bei demselben Stück kleiner als bei dem anderen. Selbst der gut kristallisierte Bergkristall ist daher nicht als völlig reiner, homogener Stoff anzusehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 881—83. [9/4.*].) SACKUR.

L. Grognot, *Das natürliche Aluminiumphosphat und seine chemische Behandlung.* Vf. berichtet über das V. von Aluminiumphosphat auf der Insel Grand-Connétable (ANDOUARD, C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 1011; C. **95**. I. 358), in der Minervahöhle von Fauzan (GAUTIER, C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 1171; C. **93**. II. 978) und in Algier und beschreibt sodann die Verarbeitung dieser Phosphate zu Dünger und ihre Umwandlung in Trinatriumphosphat u. Tonerde, bezw. Phosphorsäure und Alaun. Neben je einer von ANDOUARD und GAUTIER ausgeführten Analyse finden sich in der Abhandlung 2 weitere Analysen des Phosphats von Grand-Connétable:

	W.	P_2O_5	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CO_2	Unl.
I.	24,09	37,77	—	10,06	24,04	1,23	2,81
II.	25,02	38,27	—	8,16	25,97	1,64	1,94

(Revue générale de Chimie pure et appl. **9**. 149—51. 15/4.) DÜSTERBEHN.

F. Dienert, *Über die Radioaktivität der Trinkwasserquellen.* Vf. setzt seine Unterss. fort (vgl. S. 1114) und stellt sie tabellarisch zusammen. Das wichtigste Ergebnis ist, dafs geologisch vergleichbare Quellen verschiedene Radioaktivität besitzen. Zwischen dieser und dem elektrischen Leitvermögen des Quellwassers besteht kein sichtbarer Zusammenhang. Diejenigen Quellen, deren Nährböden am reichsten an Ton sind, scheinen am stärksten aktiv zu sein. In keinem der Wässer wurde *Radium* selbst gefunden, da die deemanierten Wässer stets inaktiv blieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 883—85. [9/4.*].) SACKUR.

E. Manzella, *Über die Methoden zur Bestimmung des hydraulischen Wertes von vulkanischen Puzzolanen.* Nach den klassischen Unterss. von VICAT (Ann. Chim. Phys. **1826**. 197) entspricht die Energie eines Puzzolans der Menge Kalk, den derselbe aus Kalkwasser aufzunehmen vermag, mit dem er eine bestimmte Zeit in Berührung steht. GIORGIS u. ALVISI (Gaz. chim. ital. **30**. I. 96; C. **1900**. I. 1044) versuchten die VICATsche Methode zu modifizieren, bezw. durch andere schnellere zu ersetzen. Nach Verss. vom Vf. mit *Puzzolanen* aus Rom u. Neapel, mit *Kaolin* und verschiedenen *Tonvarietäten* hat es keinen Zweck, nach dem Vorschlag von GIORGIS u. ALVISI, statt der Lsg. von Kalk in reinem W., eine solche in Zuckerlsg. zu verwenden. Weiter ergab es sich, dafs das Absorptionsvermögen der Puzzolane für den in wss. Lsg. gehaltenen Kalk mit der Zeit stark zunimmt. Auch Ton u. Pflanzenerde absorbieren, wie schon GIORGIS u. ALVISI festgestellt, sofort in Berührung mit dem Reaktiv etwas Kalk. Aber die Menge dieses zuerst absorbierten Kalkes beibt unverändert auch bei weiterer Einw., so dafs sich also

die hydraulisch inerten Materialien deutlich von den eigentlichen wahren Puzzolanen unterscheiden. Die Methode von VICAT behält daher, entgegen GIORGIS und ALVISI, ihren Wert bei, wenn man auch zu ihrer Ausführung mehr als 12 Tage gebraucht. Praktisch ist, statt wiederholt mit der Hand, die Proben ständig mit der Maschine durchzurühren, ohne daſs jedoch die Resultate dadurch an Genauigkeit gewinnen. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 113—23. 7/4. 1906. [Juli 1905.] Palermo.)
ROTH-Breslau.

G. Giorgis und **G. Gallo**, *Beitrag zum Studium der Puzzolane und ihres technischen Wertes.* 3 Proben von den Eruptionen des Vesuvs aus den Jahren 1878 (Probe I.) und Mai (Probe II.), bezw. November 1900 (Probe III.), D. 1,248 bis 1,272, zeigten folgende Zus.:

Proben	I.	II.	III.	IV.
SiO_2	48,45	47,94	47,40	48,00
P_2O_5	0,60	0,56	0,66	—
Fe_2O_3	3,49	9,69	3,76	5,09
FeO	3,35	3,35	3,65	2,03
Al_2O_3	17,81	21,31	21,31	17,53
CaO	12,09	8,89	9,71	11,19
MgO	3,02	1,65	1,73	3,60
K_2O	5,01	5,12	5,02	8,47
Na_2O	5,46	7,33	6,38	2,56
W. a) bei 110°	0,41	0,17	0,13	0,36
b) über 110°	0,60	0,06	0,20	1,54

Im Vergleich zu den eigentlichen Puzzolanen schmecken sie weniger zusammenziehend und erfordern zur B. eines n. Teiges etwa nur $^1/_3$ des unter gleichen Bedingungen für den Puzzolan von San Paolo erforderlichen W. Um den Einfluſs der Atmosphäre auf derartige vulkanische Sandmassen festzustellen, haben Vff. auf dieselben 2 Monate lang CO_2 u. W. einwirken gelassen, dabei aber hauptsächlich nur eine Abnahme des Gehaltes an Na feststellen können. Ebenso zeigte eine schon seit der Eruption von etwa 1620 stammende Probe IV. trotz der Jahrhundert langen Einw. der Atmosphärilien ebenfalls nur im Gehalt der Alkalien und der als Ferrioxyd vorhandenen Menge Eisen (vgl. Tabelle) erheblichere Abweichungen.

Bei der Unzuverlässigkeit der VICATschen Probe (vgl. GIORGIS u. ALVISI, Gaz. chim. ital. **30**. I. 96; C. **1900**. I. 1044) suchten Vff. dieselbe in der Weise zu ändern, daſs sie statt des absorbierten Kalks das Si und event. auch das Al bestimmten, ohne jedoch zuverlässigere Resultate zur Bewertung von Puzzolanen zu erhalten. Im Anschluſs an die Unterss. von LINDECK (Elektrotechn. Ztschr. **1896**. Nr. 12) u. FERET (Les materiaux de construction **1902**. 345) bestimmten Vff. die elektrische Leitfähigkeit von Puzzolanen und Mörteln aus diesen mit Kalk. Aus 2 Versuchsreihen, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, folgern Vff., daſs man auf diese Weise Verfälschungen von Puzzolanen mit inerten Substanzen wird entdecken können. Nur muſs man diese elektrischen Leitfähigkeitsbestst. immer auf ein Material beziehen, dessen Güte technisch anerkannt ist, und das sich auch mineralogisch-petrographisch zum Vergleiche eignet. Die Erklärung für die Abnahme der elektrischen Leitungsfähigkeit ist wohl darin zu suchen, daſs die Anfangsleitfähigkeit der mit W. angerührten Teige auf die Ggw. der elektrolytisch dissociierten Salze zurückzuführen ist. Wenn aber das W. in Verbindung mit den verschiedenen komplexen Substanzen tritt, deren B. das Wesen der Bindung ausmacht, so nimmt die elektrische Leitfähigkeit ab, um ganz zu verschwinden, wenn alles W. in Verb. getreten ist. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 137—58. 7/4. Rom. Lab. für Baumaterialien. R. Scuola per gl'Ingegneri.)
ROTH-Breslau.

Analytische Chemie.

de Saint-Martin, *Über eine Modifikation des Orsat-Apparates.* Diese Modifikation hat den Zweck, die Berührung der Gase mit der Absorptionsfl. durch Agitieren zu erleichtern, die schädlichen Räume aufs äufserste zu beschränken u. einen bequemen und exakten Druckausgleich zu gestatten. Die Ausführungen des Vfs. sind durch Figur u. genaue Beschreibung der Arbeitsweise vervollständigt. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 96—98. 15/3.) Hönigsberger.

Oswald Schreiner und **George H. Failyer**, *Kolorimetrische, Trübungs- und Titriermethoden bei Bodenuntersuchungen.* Bei Best. winziger Mengen, wie sie bei Unters. von Bodenlsgg., Drainage- und Lysimeterwässern, bei Studien über Nitrifikation und Denitrifikation etc. vorkommen, lassen die gewöhnlichen gewichtsanalytischen und volumetrischen Methoden häufig im Stich und sind zweckmäfsig durch kolorimetrische Methoden zu ersetzen. Zur Gewinnung der Bodenlsg. bedienen sich Vff. Pasteur-Chamberland-Filter, die in einem die zu filtrierende Fl. enthaltenden u. mit einer Druckpumpe verbundenen Metallcylinder befestigt sind; die Konstruktion der einzelnen oder zu Batterien vereinigten Filtrierapp., die Gewinnung des Filtrats und die Regenerierung der gebrauchten Filterkerzen werden eingehend erörtert. Zur Entfärbung der Lsgg. läfst sich am besten *Rufs* verwenden, der durch unvollständige Verbrennung von Petroleum oder Gas gewonnen, durch Waschen mit h. W. gereinigt und feucht aufbewahrt wird; derartiger Rufs (3—5 g auf 500 ccm Lsg.) gibt weder Verunreinigungen ab, noch nimmt Mineralverbb. auf. Ähnlich lassen sich auch farblose Lsgg. aus grünen u. aus bei niedriger Temperatur getrockneten *Pflanzen* gewinnen. Zur Aufnahme der zu untersuchenden Fll. und der Reagenzien haben sich *Paraffinflaschen*, die aus starkem Drahtnetz geformt, durch Eintauchen in geschm. Paraffin gewonnen werden, bewährt; zur Aufbewahrung des dest. W. sind stark vernickelte Kessel empfehlenswert. Als Kolorimeter wurde zuerst ein dem Whitsonschen ähnlicher App., später der von Schreiner (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1192; C. **1905**. II. 1380) verwendet; Konstruktion und Handhabung beider App. werden ausführlich beschrieben. Vff. machen sodann eingehende Angaben über die Reagenzien, Vergleichslsgg. und die von ihnen herangezogenen Methoden zur kolorimetrischen Best. von NH_3, K, Mg, Mn, Fe, Ti, N_2O_5, N_2O_3, P_2O_5, SiO_2, SO_3 und H_2S und erörtern schliefslich die Anwendbarkeit u. die zweckmäfsige Ausführung von Trübungsmethoden bei Best. von Ca, SO_3 u. Cl, sowie von Titrationsmethoden für die Best. von Ca u. Mg (mittels Seifenlsg.), Carbonaten, Dicarbonaten und Cl. Näheres siehe Original. (U. S. Departm. of Agric. Bureau of Soils. Bull. **31**. 7—60. April. Sep. v. Vf.) Mach.

A. Segin, *Zur Bestimmung der Oxydierbarkeit, der suspendierten Stoffe und des Chlorgehaltes in Abwässern.* Da bei der biologischen Reinigung von Abwässern in erster Linie die Werte für Oxydierbarkeit, Glühverlust, organischen wie Albuminoidstoff und organischen Kohlenstoff verändert werden, genügt es, bei vergleichenden Massenunterss. nur einen dieser Bestandteile zu bestimmen. Hierfür eignet sich besonders die Best. der Oxydierbarkeit, welche in Deutschland allgemein nach Kubel ausgeführt wird. Vf. untersuchte, welchen Einflufs auf die Resultate Abänderungen der Methode hervorrufen. Gesteigerter Permanganatzusatz gibt bei gutem Leitungswasser kaum eine Änderung, bei konz. Abwässern dagegen höhere Werte. Nachträglicher Zusatz von Permanganat zu der bereits sd. Mischung gibt ebenfalls Erhöhung; nur geringe Schwankungen im Permanganatverbrauch traten bei

verschiedener Siededauer ein. Danach empfiehlt es sich, die üblichen Versuchsbedingungen möglichst genau inne zu halten. — Zu der Best. der suspendierten Stoffe ist die direkte Methode (Sammeln auf gewogenem Filter) der indirekten (Wägen des Rückstandes gleicher Mengen filtrierten und nicht filtrierten W.) der bequemeren Ausführbarkeit u. sicheren Resultate wegen vorzuziehen. Der Chlorgehalt der Abwässer wird durch die Reinigung kaum beeinflufst; er läfst sich auch bei Ggw. grofser Mengen von Ammoniumsalzen, z. B. Carbonat, die in Abwässern häufig vorkommen, gut nach MOHR titrieren. (Pharm. Centr.-H. **47**. 291 bis 298. 12/4. Chemnitz. Untersuchungsamt der Stadt.) DITTRICH.

Earle B. Phelps, *Die Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Wasser.* Vf. empfiehlt die folgende Methode, die darauf beruht, dafs Cu elektrolytisch niedergeschlagen, wieder gelöst und kolorimetrisch bestimmt wird. Bei der Elektrolyse werden als Anoden Platinschalen von ca. 100 ccm Fassungsvermögen benutzt. Die Stromverbindung wird am besten in der Weise hergestellt, dafs die Platinschale in eine flache, etwas Hg enthaltende Metallschale gestellt wird, an die ein zum positiven Pol führender Draht angelötet ist. Als Kathode wird ein dicker, ca. 50 cm langer Platindraht verwendet, von dem 40 cm zu einer flachen Spirale gedreht sind und der direkt mit dem negativen Pol verbunden ist. Die Art des Stroms ist bei der vorliegenden Methode von geringerer Bedeutung, als bei den Methoden, bei denen das gefällte Cu direkt zur Wägung gelangt.

Reagenzien: n. Cu-Lsg. Ca. 0,8 g klarer $CuSO_4$-Kristalle werden in W. gelöst und nach Zusatz von 1 ccm konz. H_2SO_4 zum Liter aufgefüllt. In 100 ccm dieser Lsg. wird Cu elektrolytisch bestimmt, u. die Lsg. so verd., dafs 1 ccm 0,2 mg Cu enthält. Diese Lsg. ist beständig. — Kaliumsulfidlsg. Gleiche Volumina 10%ig. KOH-Lsg. und gesättigtes H_2S-Wasser werden gemischt. — HNO_3 1 : 3; H_2SO_4 1 : 1. Beide SS. müssen auf Cu geprüft sein.

Ausführung. Von Wässern, die 0,1—1 g Cu im Liter enthalten wird 1 Liter (von anderen Konzentrationen entsprechende Mengen) auf ca. 75 ccm eingedampft und in die Platinschale übertragen. Dann werden bei reinen, weichen Wässern 2 ccm, bei alkal. Wässern der Alkalität entsprechende gröfsere Mengen und bei Wässern, die viel organ. Substanz oder Lehm enthalten, 5 ccm H_2SO_4 zugefügt. Nachdem die Schale an ihren Platz gebracht und die Kathode so in die Lsg. eingetaucht worden ist, dafs sie dem Boden parallel und ca. $^1/_2$ Zoll von demselben entfernt ist, wird der Strom geschlossen ($N.D._{100}$ an der Kathode ca. 0,3 Amp.) u. unter gelegentlichem Rühren 4 Stdn. lang, wenn möglich über Nacht elektrolysiert. Die Kathode wird dann, ohne dafs der Strom vorher geöffnet worden ist, herausgehoben und die Spirale in eine kleine Menge, vorher zum Sieden erhitzte HNO_3 eingetaucht. Der Draht wird abgespült und die HNO_3-Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Wenn die Ggw. von Ag zu erwarten ist, werden vor dem Eindampfen einige Tropfen HCl zugefügt. Der Rückstand wird in W. aufgenommen, in ein 100 ccm-Nesslerrohr übertragen, zur Marke aufgefüllt und 10 ccm Sulfidlsg. zugefügt. Die Kupfersulfidfärbung tritt sofort auf und ist ziemlich beständig. Sie bleibt mehrere Stunden lang unverändert. In einem gleichen Rohre werden 10 ccm Sulfidlsg. mit dest. W. verd. und dann n. $CuSO_4$-Lsg. in Mengen von je 0,2 ccm zugefügt, bis die Färbung in beiden Rohren gleich ist. Ist 1 Liter von dem zu prüfenden W. angewendet worden, so entspricht 1 ccm der Normallsg. einem Cu-Gehalt von 0,2 : 1000000.

Die Methode gibt auch bei Ggw. grofser Mengen organischer Substanz, bei Ggw. färbender Materien und bei Ggw. von Fe-, Pb-, Ag- und Sn-Salzen befriedigende Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 368—72. März. Mass. Inst. of Tech. Sanitary Research Lab.) ALEXANDER.

E. Baroni, *Nachweis von Nitraten in Alkalijodiden.* Die italienische Pharmakopöe bevorzugt die Methode von TASSINARI in folgender Ausführungsform: 1 g des betreffenden Jodids, in 5 ccm 10%ig. NaOH gel., darf mit Zinkspänen kein NH_3 entwickeln. Da leicht infolge Verunreinigungen der Reagenzien diese Probe unverläfslich wird, wird man stets eine Blankoprobe anstellen müssen. Bequemer und zuverlässiger ist daher folgendes Verf.: Man behandelt 1 g des betreffenden Jodids mit 20 ccm einer 5%ig. $HgCl_2$-Lsg., säuert das Filtrat stark mit konz. H_2SO_4 an, läst auf das k. Filtrat langsam eine $FeSO_4$-Lsg. fallen u. erhält den charakteristischen braunen Ring noch bei Ggw. von $^1/_{10000}$ Nitrat im Jodid. Im Zweifelsfalle kann man noch zur Kontrolle eine neue Probe des Filtrats mit einer schwefelsauren Diphenylaminlsg. behandeln (charakteristische blaue Zone). Die angegebene Methode ist nur bei Abwesenheit von Jodat anwendbar; letzteres ist jedoch leicht zu erkennen, so nach der Vorschrift der italienischen Pharmakopöe durch Behandlung mit Weinsäure bei Ggw. von Jodstärke oder aber mit einer sehr verd. Lsg. von H_2SO_4 und wenig CS_2 (Abspaltung von Jod). (Giorn. Farm. Chim. **55**. 152—54. 15/4.) ROTH-Breslau.

Thomas Edward Thorpe, *Notiz über die Anwendung der elektrolytischen Methode für die Bestimmung von Arsen in Tapeten, Stoffen etc.* Bekannte Mengen des Materials, gewöhnlich ca. 2 g, werden mit Kalkwasser befeuchtet, mit gebrannter Magnesia gemischt, getrocknet und verbrannt. Die Asche wird mit verd. H_2SO_4 behandelt, mit $^1/_2$ g Kaliummetadisulfit versetzt und gekocht. Ein aliquoter Teil oder das Ganze wird in der früher beschriebenen Weise elektrolysiert (J. Chem. Soc. London **83**. 974; C. **1903**. II. 741), der erhaltene Arsen-Nd. wird mit ebenso erhaltenen Ndd. aus bekannten Mengen As_2O_3 verglichen. Viele Proben von wollenen Stoffen im Handel enthalten bemerkenswerte Mengen Arsen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 73. 9/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 408—13. März. London. Government Lab.) POSNER.

C. Reichard, *Eine neue Spezialreaktion des borsauren Natriums, Borax,* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Wird α-Nitroso-β-naphtol mit einer geringen Menge Borax gemischt und die M. mit k. W. angefeuchtet, so färbt sie sich sofort hellgrün. Diese grüne Färbung ist nur für den Borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, charakteristisch; freie Borsäure, sowie Lsgg. von überschüssiger Borsäure in Natronlauge oder NH_3 geben die Rk. nicht. Alkalilaugen, NH_3 und SS. rufen ebenfalls sofort eine Grünfärbung hervor, während Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ erst im Verlaufe von Minuten eine braungrüne Mischfarbe erzeugen. Durch die erwähnte hellgrüne Färbung ist Borax sogar im Gemisch mit $NaHCO_3$ deutlich zu erkennen. Ammoniumsalze beeinflussen im Gegensatz zum freien NH_3 die Rk. nicht. Freie SS. sind zuvor zu neutralisieren. Jegliche Erwärmung ist bei Anstellung der Rk. zu vermeiden. (Pharm. Zeitung **51**. 298—99. 31/3.) DÜSTERBEHN.

W. Funk, *Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink durch das Acetatverfahren.* In Fortsetzung seiner Arbeiten über die Güte und Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden zur Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe (Z. f. angew. Ch. **18**. 1687; C. **1905**. II. 1515) prüft Vf. die Acetatmethode. Nach einem Rückblick auf die Entw. dieser Methode zeigt er, dafs die Abscheidung des Eisens als basisches Salz am besten erfolgt, wenn die Fl. bei genügender Verdünnung h. und die Konzentration der Essigsäure sehr gering ist. Statt die HCl-Lsg. der Metalle zu neutralisieren, empfiehlt es sich, sie nur vollständig abzudampfen, und zwar nach BRUNK (Chem.-Ztg. **28**. 511; C. **1904**. II. 153) zur Vermeidung der B. von wasserunl. basischem Eisenchlorid unter Zusatz von

etwas Alkalichlorid (auf 1 Atom Fe 2 Mol.) und sodann den Rückstand auf dem Wasserbade etwa 5 Minuten unter Umrühren zu trocknen. Da auf diese Weise, wie Verss. zeigten, nur sehr wenig HCl zurückbleibt (bei 0,1520 g Fe und 2 g KCl nur 0,036 g) entsteht bei dem nachherigen Zusatz von Na-Acetat nur wenig freie Essigsäure. Die Menge des Natriumacetats muſs, wenn vollständige Ausfällung erzielt werden soll, das 2—2 $^1/_2$-fache der vorhandenen oder eventuell noch zugesetzten Essigsäure betragen, sonst bleibt Fe gelöst. Die Abscheidung des Fe erfolgt durch Erwärmen der (bei 0,2 g Fe auf 400—500 ccm verd.) Lsg. auf 60—70°; nach dem Absitzen wird der Nd. abfiltriert und mit h. W. gewaschen. Die nach dieser Methode aus Lsgg. reinen Eisens abgeschiedenen Mengen entsprachen fast genau den theoretischen.

In gleicher Weise wurden Trennungen von Fe u. Mn ausgeführt, welche, wie aus Tabellen zu ersehen, schon bei einmaliger Fällung sehr genaue Zahlen gaben; ebenso gute Resultate wurden erhalten bei Trennungen des Fe von Ni, Co u. Zn; in allen Fällen waren die zur Analyse verwendeten Metalle aufs genaueste von Beimengungen befreit. (Z. f. anal. Ch. **45**. 181—96. Freiberg i. S. Lab. der Bergakademie.) DITTRICH.

Otto Mayer, *Bestimmung des Bleies.* (Vgl. Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **32**. 1901; Z. f. anal. Ch. **19**. 356.) Vf. empfiehlt zur Bleibestimmung die Chromatmethode, bei der das Pb durch überschüssiges *Kaliumdichromat* ausgefällt und das überschüssige Chromat mit Natriumthiosulfat zurücktitriert wird. Zur Ausführung versetzt man die heiſse essigsaure Lsg. von 0,2—1 g Substanz mit Dichromatlsg. in geringem Überschuſs, filtriert die gelbe Flüssigkeit, wäscht den Niederschlag schlieſslich mit ca. 50 ccm h., 1%ig. Essigsäure, bis das Filtrat durch Jodkalistärkelsg. oder H_2O_2 nicht mehr gebläut wird, versetzt nach dem Erkalten mit ca. 0,5 g KJ und 25 ccm H_2SO_4 (1 : 5) und titriert die verd. Lsg. mit Thiosulfat. (Pharm. Zeitung **51**. 299. 31/3.) BLOCH.

Otto Sasse, *Volumetrische Bestimmung des Bleies.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. veröffentlichte schon vor ca. 17 Jahren eine volumetrische Bleibestimmungsmethode durch Fällen und Übertitrieren mit gelbem *Kaliumchromat* und Best. des überschüssigen K_2CrO_4 auf jodometrischem Wege. (Pharm. Zeitung **51**. 341. 14/4. Kirberg, Bez. Wiesbaden.) BLOCH.

Albert Fernau, *Zur Analyse des Saccharins.* Vf. weist an einem Beispiel nach, daſs die Titrationsmethode von GLÜCKSMANN (Pharm. Post **34**. 234; C. **1901**. II. 58) ohne Kontrolle durch die Imidstickstoffbest. nach HEFELMANN (Pharm. Centr.-H. **35**. 105; C. **94**. I. 658) zu ganz unbrauchbaren Zahlen führen kann. Die GLÜCKSMANNsche Methode kann zur informativen Vorprüfung dienen. Will man aber den Saccharingehalt in einem Handelsmuster bestimmen, so muſs der Titration eine sehr umständliche, fast undurchführbare quantitative Unters. der Verunreinigungen des Musters vorausgehen, die weit mehr Zeit und Arbeit erfordert, als die exakte Imidstickstoffbest. Bei Anwendung der HEFELMANNschen Methode ist aber die Titration überflüssig. (Pharm. Post **39**. 212—13. 8/4.) DÜSTERBEHN.

Tschaplowitz, *Fettbestimmung im Kakao mittels rasch ausführbarer Methode.* Ölreichen Kakaosorten läſst sich manchmal das Fett nur sehr langsam durch Ä. entziehen, da oft noch unzerrissene Ölzellen vorhanden sind, welche nur unvollständig angegriffen werden; man erhält häufig, besonders bei längerem Extrahieren, zu hohe Zahlen. — Vf. gibt zunächst für leicht extrahierbare Substanzen einen einfachen App. an (Beschreibung s. im Original). — Zur vollständigen Extraktion auch

des in den Zellen eingeschlossenen Öles zerkocht Vf. in einem 80 ccm-Kölbchen, dessen Hals in $^1/_5$ ccm geteilt ist, mehrere g Kakao erst mit 10—15 g A. allein, sodann nochmals unter Zufügen der gleichen Menge Ä. u. füllt nach Abkühlen bis zu einer Marke mit Ä. auf. Nach Absitzen werden 50 ccm abgehebert, abgedampft, und Ä. aufgenommen und durch Watte filtriert. Das Filtrat wird in gewogenen Schälchen wieder verdampft, erst bei 70—80°, später bei 100° getrocknet. Beim Berechnen auf die Gesamtmenge ist das Volumen des angewandten Kakaos (D. ca. 1,6) abzuziehen. — Durch das Kochen mit A. u. Ä. werden die Ölzellen vollständig gesprengt; die Analysenzahlen zeigen sehr gute Übereinstimmung. (Z. f. anal. Ch. **45**. 231—35.) DITTRICH.

Sichler und **Richter**, *Sichlers verbesserte Sinacidbutyrometrie und ihre Beziehungen zur Salmethode.* Vf. geben an der Hand von Patentschriften eine Übersicht über die Entw. der Sinacidbutyrometrie und nehmen gegenüber der GERBERschen Salmethode die Priorität der Einführung des Butylalkohols u. der Benutzung von Tartraten in Anspruch. Schliefslich geben sie eine neue verbesserte Arbeitsvorschrift mit 11 ccm Sinacidsalzlsg. (alkal. Tartratlsg.), 10 ccm Milch u. 0,65 ccm Sinol, d. i. Butylalkohol. Die gründlich geschüttelten Butyrometer kommen 3 Min. in ein Wasserbad von annähernd 45°, worauf man nochmals kurz durchschüttelt und 2—3 Min. centrifugiert, bei etwa 800 Touren pro Minute. Die Ablesung der geschleuderten Proben erfolgt bei 45°. Analysenbelege werden folgen. (Milch-Ztg. **35**. 171—72. 14/4. Leipzig. Molkereitechn. Inst. SICHLER & RICHTER.) WOY.

Ferdinand Jean, *Über die Silberzahlmethode zum Nachweis von Kokosfett in Butter.* Vf. hat die Methode von WIJSMAN u. REIJST (S. 1294) in mehreren Fällen zu erproben Gelegenheit gehabt. Sie kann wohl dazu dienen, die Ggw. von Kokosfett in Butter zu bestätigen, gibt aber, wenn negativ ausfallend, nicht die geringste Gewähr, dafs Kokosfett wirklich nicht vorhanden ist. In 12 Fällen, bei denen nach der Methode von MUNTZ u. COUDON (vgl. Jean. Les corps Gros ind. **31**. 242; C. **1905**. I. 965) an der Ggw. von Kokosfett kein Zweifel ist, fiel obige Methode negativ aus. Ihre Unzuverlässigkeit wurde darauf an selbst hergestellten Gemischen weiter erwiesen. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 121—24. 15/4.) WOY.

Hans Kreis, *Über die Kreisschen Reaktionen zum Nachweis alter Fette.* Die Mitteilung von MARCILLE (S. 972) enthält einige Irrtümer, die Vf. richtigstellen will. Vf. hat nicht die BISHOPsche Rk. zur Erkennung von Ölen angegeben, welche die BELLIERsche Rk. nicht gaben. Die BISHOPsche Rk. besteht in der Einw. von HCl auf altes Sesamöl. Vf. hat vielmehr gezeigt, dafs alle Öle und nicht nur Olivenöl, wenn sie alt sind oder der Belichtung ausgesetzt waren, mit HCl und frischem Sesamöl eine Grünfärbung geben. Diese Rk. ist neu und von der BISHOPschen ganz verschieden. Die Verss. von MARCILLE bestätigen also nur die alten Beobachtungen des Vfs. Ferner verwechselt MARCILLE Vfs. Phloroglucinrk. mit der kleinen Abänderung, die WIEDMANN dieser Rk. gegeben hat. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 143. 15/4. Basel. Univ.) WOY.

L. M. Tolman, *Amerikanische Dorschlebertrane.* Vf. berichtet über Verss., aus denen hervorgeht, dafs die in der U. S. Pharmakopöe angegebenen Identitätsrkk. bei *Dorschlebertranen* norwegischer Herkunft befriedigend sind, aber bei Ölen amerikanischer Herkunft nicht anwendbar sind, weil letztere gröfsere Variationen aufweisen, als die ersteren. Die angegebenen Farbrkk. (mit konz. H_2SO_4 und mit rauchender HNO_3) sind nicht nur für Dorschlebertrane, sondern für Fischlebertrane im allgemeinen charakteristisch. Die HNO_3-Probe gibt bei manchen reinen Dorsch-

lebertranen amerikanischer Herkunft irreführende Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 388—95. März. U. S. Dep. of Agricult. Bureau of Chemistry.) ALEXANDER.

P. Bohrisch u. Rudolf Richter, *Zur Untersuchung von gelbem Wachs.* Infolge der Klagen, dafs es fast unmöglich sei, unverfälschtes Wachs zu erhalten, und da die Prüfungen des D. A.-B. IV. nicht sämtlich einwandfrei sind, bestimmten Vff. in einer grofsen Zahl (73) Wachsproben aus den verschiedensten Gegenden Deutschlands D., F. nach HAGER, die Säure-Ester-Verseifungs- und Verhältniszahl nach v. HÜBL, eventuell noch die BUCHNERsche Zahl und führten die Sodaprobe des D. A.-B. IV. damit aus. Es zeigte sich, wie tabellarisch zusammengestellt ist, dafs mehr als die Hälfte der Proben verfälscht waren. Auf Grund ihrer Unterss. kommen die Vff. für die Analyse und Beurteilung von gelbem Wachs zu folgenden Resultaten: Die gelbe Farbe ist nicht das unbedingte Kennzeichen reinen Wachses, auch heller oder dunkler gefärbtes Wachs ist oft rein. — Zusatz von Paraffin verrät sich durch Petroleumgeruch des geschmolzenen Wachses. — Zur Ermittlung des spez. Gewichtes, welches für die Beurteilung von groſser Wichtigkeit ist, empfehlen Vff. weniger die Schwimmprobe nach JAGER, als vielmehr die direkte Best. mittels der MOHRschen Wage unter Verwendung von absol. A. als Eintauchflüssigkeit und geben für die Ausführung genaue Vorschriften. Reines gelbes Wachs hat D. 0,960 bis 970, Zusatz von Paraffin drückt D. herab. — Für die Best. des F., welche bei groben Verfälschungen von Bedeutung ist, gibt die Methode von HAGER unter Verwendung des von KUNZ-KRAUSE angegebenen App. (Pharm. Centr.-H. 42. 45 u. f.; C. 1901. I. 489) zuverlässigere Resultate als diejenige des D. A.-B. IV.; Verfälschungen sind dabei leicht durch die Art des Schmelzens zu erkennen. Durch die Best. des Brechungsvermögens mit dem ZEISSschen Refraktometer (nach R. BERG bei mindestens 67° ausgeführt) lassen sich Zusätze von Paraffin, Stearin u. Carnaubawachs leicht nachweisen. Eine mikroskopische Prüfung verlangt das D. A.-B. IV. nicht, doch erhält man damit manchmal Hinweise auf Verfälschungen, ebenso durch die Löslichkeitsverhältnisse.

Äufserst wichtig für die Beurteilung ist die chemische Unters., insbesondere die v. HÜBLsche Probe, die Best. der Säure- u. Estererzahl in der Modifikation von BERG (Chem.-Ztg. 27. 752—58; C. 1903. II. 604) und bei 3-stdg. Verseifen im sd. Wasserbade, als Grenzzahlen für SZ. stellen sie auf 18,5—22 und für die aus Säure- und Esterzahl berechnete VZ. 92—98. Wenn keine allzugrofse Genauigkeit verlangt wird, genügt auch schon die kalte Verseifung nach HENRIQUES, welche gewöhnlich etwas niedrigere Zahlen als nach v. HÜBL liefert. Die Gesamtsäurezahl nach BENEDIKT-MANGOLD halten Vff. ebenso wie auch BERG für ungenau, empfehlen dagegen die BUCHNERsche Zahl (Chem.-Ztg. 19. 1422; C. 95. II. 664) in der Abänderung von BERG und unter Verwendung von alkoh., nicht wss. $^1/_{10}$-n. Kalilauge zum Zurücktitrieren. Die Jodzahl hat nur wenig Bedeutung. Färbung von Wachs durch Teerfarbstoff und Kurkuma kommt nur selten vor.

Der zweite Teil der Arbeit bringt eine Zusammenstellung der Fälschungsmittel; es sind dies hauptsächlich Paraffin, Ceresin, Kolophonium, Japanwachs, Carnaubawachs, Chinesisches Wachs, Stearinsäure und Talg; für alle diese Substanzen sind die wichtigsten Eigenschaften und Erkennungs- und Bestimmungsmethoden angegeben und auch die Veränderungen, welche sie bei Mischungen mit Wachs an den Analysenresultaten hervorbringen; überall ist die Literatur eingehend berücksichtigt. (Pharm. Centr.-H. 47. 201—13. 227—33. 270—78. 299—304. 311—13. 15/3.—19/4.) DITTRICH.

Ch. Billon, *Nachweis nichtflüchtiger Mineralsäuren im Wein.* Bestimmt man einmal die Gesamtalkalität der Weinasche nach gewöhnlicher Veraschung, andererseits die Alkalität der Asche der durch in A.-Ä.-Gemisch aus dem Wein ausfällbaren

Salze, so liegen diese beiden Werte dicht nebeneinander, niemals aber fällt die Differenz beider Zahlen negativ aus. Der Unterschied beträgt für 100 ccm bei Berechnung als H_2SO_4 um 0,01 g herum und geht niemals über 0,02 g hinaus. Enthält der Wein aber freie Schwefelsäure, so bleibt die Aschenalkalität der durch das A.-Ä.-Gemisch abgeschiedenen Salze nahezu unverändert, während die Gesamtalkalität der Weinasche erniedrigt wird, die Differenz beider Zahlen wird somit negativ. Mit dieser Methode läfst sich die Ggw. freier H_2SO_4 in Wein mit einer Schärfe nachweisen, wie nach keiner anderen bisher bekannt gewordenen Methode. Statt des A.-Ä.-Gemisches ist ein Gemisch von 2 Teilen A. und 5 Teilen Essigäther vorzuziehen.

Bei stark gegipsten Weinen kann auf Zusatz des A.-Ä.-Gemisches durch B. von Weinstein aus der freien Weinsäure und dem Kaliumsulfat H_2SO_4 in Freiheit gesetzt werden, ohne dafs sie als freie S. ursprünglich im Wein vorhanden gewesen ist. Für diese Fälle genügt ein Zusatz von KCl zur Bindung der freien Weinsäure. Bei umgeschlagenen Weinen ist die Menge der durch A.-Ä. ausscheidbaren Salze infolge der Weinsteinzers. gegenüber gesunden Weinen vermindert. Ein Zusatz einer Mineralsäure hebt diesen Fehler auf. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 127—31. 15/4. Beaune. Önol. Station von Burgund.) Woy.

Fritz H. Small, *Erfolge gemeinsamer Arbeit bei der Gerbmaterialienanalyse.* Vf. gibt eine Übersicht über die Entw. der Gerbstoffanalyse und ihrer Förderung durch das Zusammenwirken der Gerbstoffchemiker aller Länder, an dem sich die amerikanischen Lederchemiker erfolgreich beteiligt haben. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 296—98. 16/4. [2/3.*] Boston.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12o. Nr. 169992 vom 9/11. 1904. [1/5. 1906].

F. Blumenthal und **Michael Chain**, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Milchsäure.* Das Verf. beruht darauf, dafs die Ausscheidung des *Anilinlaktats* dann gelingt, wenn man die Lsg., die ein Gemisch der technischen S. mit Anilin enthält, auf etwa —5° abkühlt. Man erhält dann mit nahezu quantitativer Ausbeute das gewünschte Salz in Form eines Kristallbreies. Läfst man auf das Salz nach dem Umkristallisieren einen kräftigen Dampfstrom einwirken, so wird das Anilin in kurzer Zeit abgetrieben, und die *Milchsäure* bleibt in einem reinen Zustande zurück, der allen Anforderungen der Ph. G. IV entspricht. Das Anilinlaktat kristallisiert aus wenig W. in farblosen, kleinen Nadeln, F. 29°.

Kl. 12o. Nr. 170045 vom 1/6. 1902. [1/5. 1906].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Aminoarylacidylaminonaphtolsulfosäuren.* Es wurde gefunden, dafs Nitro- und Acetaminoarylsäurechloride auf Aminonaphtolsulfosäuren sehr leicht schon bei mäfsiger Temperatur und in wss. Lsg., bezw. Suspension einwirken, und dafs die so erhältlichen Nitro-, bezw. Acetaminoarylacidylaminonaphtolsulfosäuren durch nachfolgende Reduktion, bezw. Verseifung in neue Aminoarylacidylaminonaphtolsulfosäure übergeführt werden können, welche äufserst wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darst. von substantiven Azofarbstoffen bilden.

Die nach vorliegendem Verf. darstellbaren Aminoarylacidylaminonaphtolsulfosäuren der nebenstehenden allgemeinen Formel (wobei y = Wasserstoff, Methyl, Nitro, Methoxyl etc. bedeuten kann), sind dadurch gekennzeichnet, daſs sie eine heteronukleare diazotierbare Aminogruppe im Arylacidylrest enthalten. Infolge dessen geben sie mit salpetriger Säure Diazoverbb., welche bei Behandlung mit Alkalien gelb- bis blaurote Farbstoffe liefern, während die entsprechenden Diazonaphtolsulfosäuren durch Alkali in violette bis schwarze Farbkörper umgewandelt werden.

$$C_{10}H_{6-x}\begin{cases} NH\cdot CO\cdot C_6H_3<^{Y}_{NH_2} \\ \quad (SO_2) \\ OH \\ (SO_3H)_x \end{cases}$$

Durch Kombination der Aminoarylacidylaminonaphtolsulfosäuren mit Diazoverbb. entstehen Farbstoffe, welche sich auf der Faser weiter diazotieren lassen, und die wertvolle Eigenschaften besitzen, durch Kuppelung auf der Faser, z. B. mit β-Naphtol oder m-Toluylendiamin helle, klare Töne von vorwiegend orangeroter bis blauroter Nuance zu liefern (vgl. Patent 151 017; C. **1904**. I. 1381). Im Gegensatz hierzu lassen sich mittels der von Aminonaphtolsulfosäuren sich ableitenden Azofarbstoffe (Diaminschwarz, Oxaminviolett etc.) durch Entwickeln auf der Faser nur dunkle, d. h. blaue bis schwarze Töne erzeugen. Die Patentschrift enthält eine Reihe von Beispielen für die Darst. der Derivate von *2,5,7-* und *2,8,6-Aminonaphtolsulfosäure* und von *1,8,3,6-Aminonaphtoldisulfosäure*.

Kl. 12o. Nr. 170329 vom 6/11. 1903. [5/5. 1906].

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinondi- und -trisulfosäuren*. Unterwirft man das anthrachinon-α-monosulfosaure Kalium der Einw. von rauchender Schwefelsäure in Ggw. von Quecksilber, so entstehen die 1,5- u. 1,8-Anthrachinondisulfosäuren (vgl. Patent 157123; C. **1905**. I. 57). Ganz anders verläuft die Rk., wenn die *Anthrachinon-α-monosulfosäure* in Abwesenheit von Quecksilber sulfiert wird. Es entsteht alsdann hauptsächlich die wertvolle *1,7-Anthrachinondisulfosäure* neben *1,6-Anthrachinondisulfosäure* u. außerdem gröſsere Mengen der Konst. nach noch nicht erforschter *Anthrachinontrisulfosäuren*. Durch Verschmelzen des durch Sulfieren von Anthrachinon-α-monosulfosäure in Abwesenheit von Quecksilber erhaltenen Sulfosäurengemenges mit Kalkmilch unter Druck, auf Zusatz von Chlorcalcium und Salpeter nach dem Verf. der franz. Patentschrift 336 938 erhält man das Gemenge von *1,7-* und *1,6-Dioxyanthrachinon* neben etwa 25% *Dioxyanthrachinonmonosulfosäure*, welche als wasserl. leicht von dem wasserunl. Dioxyanthrachinon getrennt u. ausgesalzen werden kann. Das Bariumsalz dieser Dioxyanthrachinonmonosulfosäure kristallisiert aus h. W. in schönen, orangenen Nadeln mit 2 Mol. Kristallwasser. Die neue Dioxyanthrachinonmonosulfosäure stellt einen die vorchromierte Wolle echt feurig rotviolett färbenden Farbstoff dar. Die beiden Dioxyanthrachinone 1,7 und 1,6 lassen sich leicht durch Ausziehen mit heiſsem Kalkwasser trennen, worin das 1,6-Dioxyanthrachinon leicht löslich ist.

Kl. 12p. Nr. 170302 vom 29/9. 1904. [1/5. 1906].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Doppelsalze aus 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthin und den Alkalisalzen der Benzoesäure oder Salicylsäure*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daſs der Ersatz der Methylgruppe im 1,3,7-Trimethylxanthin (Kaffeïn) in der 1-Stellung durch Äthyl eine Verb. ergibt, die sich auf das vorteilhafteste von dem Kaffeïn u. allen bisher verwerteten Dimethylxanthinen in ihrem therapeutischen Wert unterscheidet. Für die praktische Verwendung hat das *1-Äthyl-3,7-dimethylxanthin* als solches jedoch den Nachteil der relativ geringen Löslichkeit in k. W. und auch des bitteren Ge-

schmackes. Es wurden aber in seinen Verbb. mit den Alkalisalzen der Benzoesäure u. Salicylsäure ll. Doppelsalze gefunden, unter ihnen auch solche wie die Natriumsalicylatverb., die den Nachteil des unangenehmen Geschmackes nicht zeigen. — Die Herst. der Doppelsalze des 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthins mit den Alkalisalzen der *Benzoesäure* und *Salicylsäure* geschieht in der Weise, daſs molekulare Mengen der Komponenten in möglichst wenig h. W. gelöst und durch Eindampfen zur Trockne gebracht oder aus ihrer wss. Lsg. durch A. oder Aceton gefällt werden. — Das *1-Äthyl-3,7-dimethylxanthinnatriumbenzoat* stellt ein weiſses, wasserfreies Pulver dar, das bei etwa 170° zu erweichen beginnt, aber bis 250° noch nicht geschmolzen ist. Es besitzt einen schwach bitteren Geschmack. Das entsprechende Salicylat ist ein wasserfreies Pulver, das bei etwa 160° zu erweichen beginnt und um 210° unter starkem Aufschäumen schm.; der Geschmack ist schwach süſslich. — Das *1-Äthyl-3,7-dimethylxanthinlithiumsalicylat* ist ein weiſses, kristallwasserhaltiges Pulver von schwach süſslichem Geschmack, erweicht von 105° an u. schm. gegen 115° unter Aufschäumen. Das entsprechende Benzoat bildet ein weiſses, kristallwasserhaltiges Pulver von schwach bitterem Geschmack, das bald über 160° erweicht, aber bei 260° noch nicht geschmolzen ist. Die Benzoate sind in W. leichter l. als die in k. W. noch ll. Salicylate; die Lsgg. reagieren nur schwach alkal., bleiben beim Einleiten von Kohlensäure klar, scheiden aber mit Mineralsäuren Benzoesäure, bezw. Salicylsäure ab und geben mit Eisenchlorid fleischfarbene Ndd., bezw. violette Färbung.

Kl. 22a. Nr. 168123 vom 4/3. 1905. [26/3. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 165743 vom 9/7. 1904; vgl. S. 519.)

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung roter bis blauroter nachchromierbarer Monoazofarbstoffe.* Gemäſs dem Verf. des Hauptpatents werden nun noch eine Reihe ebenso wertvoller Farbstoffe erhalten, wenn man zur Kombination mit *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* an Stelle der dort bezeichneten 1-Diazo-2-oxynaphtalin-4-sulfosäure u. ihres Nitroderivats folgende Diazooxynaphtalinsulfosäuren: *1-Diazo-2-oxynaphtalin-6-sulfosäure*, *1-Diazo-2-oxynaphtalin-7-sulfosäure*, *2-Diazo-1-oxynaphtalin-4-sulfosäure*, *2-Diazo-1-oxynaphtalin-5-sulfosäure*, *1-Diazo-2-oxynaphtalin-3,6-disulfosäure*, *1-Diazo-2-oxynaphtalin-3,7-disulfosäure*, *1-Diazo-2-oxynaphtalin-4,6-disulfosäure*, *1-Diazo-2-oxynaphtalin-4,7-disulfosäure*, *2-Diazo-1-oxynaphtalin-3,6-disulfosäure*, *2-Diazo-1-oxynaphtalin-4,7-disulfosäure*, *2-Diazo-1-oxynaphtalin-4,8-disulfosäure*, bezw. ihre Anhydride verwendet. — Diese Diazokörper sind Derivate des *1,2-* und *2,1-Aminonaphtols*, wie solche nach dem Verf. der brit. Patentschrift 10235/1904 leicht und in groſser Reinheit zugänglich geworden sind. Die damit erhaltenen Farbstoffe zeigen alle eine lebhafte tiefrote Nuance u. zeichnen sich dadurch ebenso, wie der Farbstoff aus der 1 : 2 : 4-Aminonaphtolsulfosäure vor demjenigen aus der 2 : 3 : 6-Aminonaphtolsulfosäure der Patentschrift 134162 (vgl. C. **1902**. II. 918) in vorteilhafter Weise aus. Unter sich zeigen die neuen Farbstoffe je nach der α- oder β-Stellung der Hydroxylgruppe u. je nach Stellung und Anzahl der Sulfogruppen im Naphtalinkern verschiedene Nuancen und verschiedene Löslichkeit. Im allgemeinen geben die Farbstoffe aus den Diazokörpern der α-Naphtolderivate, direkt auf Wolle gefärbt, mehr braune Nuancen u. nachchromiert rote, während die Farbstoffe aus den Diazokörpern der β-Naphtolderivate direkt mehr orange u. nachchromiert mehr blaurote Nuancen geben. Als einer der gelbsten Farbstoffe dieser Serie erscheint der Farbstoff aus dem Diazokörper der Aminonaphtoldisulfosäure 2 : 1 : 3 : 6 und als einer der blaustichigsten derjenige aus dem Diazokörper der Aminonaphtoldisulfosäure 1 : 2 : 3 : 7. Die Kuppelung vollzieht sich in analoger Weise wie im Hauptpatent 165743, am besten sodaalkal.; sie wird

durch Aufwärmen beschleunigt u. beendet. Je nach der Löslichkeit der gebildeten Farbstoffe werden dieselben sodaalkal. oder essigsauer ausgesalzen. Sie lassen sich sowohl auf vorchromierte Wolle, als auch zur Nachebehandlung mit Bichromat verwenden und geben auch lebhafte, kochenilleartig gefärbte Tonerdelacke.

Kl. 22a. Nr. 168857 vom 14/3. 1903. [17/3. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffs.* Die Amino-p-kresolsulfosäure, $C_6H_2(CH_3)^1(NH_2)^2(OH)^4(SO_3H)^5$, eignet sich in dieser Form nicht in besonderem Mafse zur Darst. von beizenfärbenden Azofarbstoffen. Versucht man aber, eine Nitrogruppe einzuführen, so erhält man bei direkter Nitrierung kein brauchbares Resultat; nitriert man aber nach vorhergegangener Acetylierung, so erzielt man nach der Verseifung eine *Nitroaminokresolsulfosäure* in guter Ausbeute, die sich in hohem Mafse zur Farbstoffdarst. eignet. Wertvoll ist besonders der Azo-β-naphtolfarbstoff; derselbe färbt Wolle im sauren Bade in orangeroter Nuance an, die durch ein nachträgliches Behandeln mit Chromosalzen in ein hervorragend echtes Violettschwarz übergeht; die wss. Lsg. zeigt blaue Farbe; auf Zusatz von verd. Alkalien wird aus ihr ein blauroter Nd. gefällt. Durch verd. Mineralsäure schlägt die Farbe der wss. Lsg. nach Rotorange um. Konz. Schwefelsäure löst mit blauroter Farbe.

Kl. 22a. Nr. 169086 vom 19/5. 1905. [20/3. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Disazofarbstoffes.* Durch Kondensation von *Formaldehyd* mit *Paraxylidin* entsteht ein *Diaminodixylylmethan*, welches, diazotiert und mit R-Salz kombiniert, einen Disazofarbstoff liefert, der sich in hervorragender Weise zur Fabrikation von Farblacken eignet. Der Farbstoff läfst sich nach den üblichen Methoden leicht und vollständig wasserecht auf Substrate fixieren und ergibt Lacke, die sich durch eine ganz hervorragend schöne blaurote Nuance von grofser Klarheit und Brillanz auszeichnen.

Kl. 22a. Nr. 169579 vom 6/2. 1903. [9/4. 1906].

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.* Monoazofarbstoffe, welche auf Wolle in neutralem oder saurem Bade mit oder ohne Anwendung metallischer Beizmittel gelbe bis dunkelbraune Nuancen ergeben, werden erhalten, wenn man *Aminophenol* in saurer, neutraler oder alkal. Lsg. mit den Diazoverbb. der nachfolgenden Körper vereinigt: *p-* und *m-Sulfanilsäure*, *Anilindisulfosäure 1:2:4* u. *1:3:5*, *m-Nitranilinsulfosäure* (Nietzki), *p-Amino-p-nitro-o-sulfodiphenylamin*, *m-Aminobenzoesäure*, *p-Aminophenol-o-sulfosäure*, *o-Amino-o-nitrophenol-p-sulfosäure*, $(OH:NH_2:NO_2:SO_3H = 1:2:6:4)$, *o-Aminophenol-p-sulfosäure*, $(OH:NH_2:SO_3H = 1:2:4)$, *Pikraminsäure*, *p-Aminosalicylsäure*, *o-Amino-p-kresol-o-carbonsäure.*

Kl. 22a. Nr. 169683 vom 1/7. 1904. [1/5. 1906].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vormals Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Nitro-o-oxymonoazofarbstoffen.* Nachchromierbare u. nachkupferungsfähige *Nitro-o-oxymonoazofarbstoffe* werden erhalten, wenn man die *Nitro-1-diazo-2-oxynaphtalin-4-sulfosäure* oder *Nitronaphtalin-1-diazo-2-oxy-4-sulfosäure* in der nach dem Verf. des Pat. 164665 (vergl. S. 108) erhältlichen Form mit den gebräuchlichen Chromogenen wie: *Resorcin*, *m-Aminophenol*, *o-Aminokresol*, *m-Oxydiphenylamin*, *m-Phenylendiamin*, *m-Toluylendiamin*, *α-Naphtol*, *β-Naphtol 1,5-Dioxynaphtalin*, *2,7-Dioxynaphtalin*, *2,3-Dioxynaphtalin*, *β-Oxynaphtoesäure*

(F. 216°), *1,4-Naphtolsulfosäure* (Neville-Winter), *1,5-Naphtolsulfosäure*, *2,7-Naphtolsulfosäure* (F), *2,6-Naphtolsulfosäure* (Schaeffer), *1,5-Aminonaphtol*, *1-Amino-8-naphtol-4-sulfosäure* kombiniert. Der Einfluſs der Nitrogruppe in den mit diesen Nitrodiazoverbb. erzeugten neuen Kombinationen ist zweifach; erstens erhöht sie den Färbecharakter der auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe bedeutend u. vertieft die Nuance; zweitens steigert sie die Kombinationsfähigkeit des Diazokörpers in erheblicher Weise, so daſs die Farbstoffbildung mit verschiedenen Farbstoffkomponenten leichter und bei niederer Temperatur vor sich geht als bei der entsprechenden nicht nitrierten Verb. Gegenüber den isomeren Farbstoffen der Patentschrift 111933 (vgl. C. **1900**. II. 612) unterscheiden sich die nach dem vorliegenden Verf. erhaltenen Farbstoffe durch ihre tiefere, nach blau hinneigende Nuance, wofür, als besonders typisch, die Kombinationen mit den Naphtolen u. metasubstituierten Phenolen angeführt seien. Zudem ist noch hervorzuheben, daſs die Kupplungen dieser Nitrodiazooxynaphtalinsulfosäure vornehmlich mit den Naphtolsulfosäuren in glatterer Weise sich vollziehen als diejenigen mit der entsprechenden Nitrodiazooxynaphtalinsulfosäure des Pat. 111933.

Kl. 22b. Nr. 169929 vom 4/9. 1904. [25/4. 1906].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung grüner bis blaugrüner Farbstoffe der Triarylmethanreihe.* Die *p-Amino-* und *p-Alkylaminobenzaldehyde* dienten bisher in der Triarylmethanreihe ausschlieſslich zur Darst. von Farbstoffen aus der Gruppe des Triaminotriphenylmethans. Die B. der Leukokörper vollzog sich dabei meist in wss.-saurer Lsg. und stets im Verhältnis von 1 Mol. Aldehyd zu 2 Mol. eines aromatischen Amins oder dessen Sulfosäure. Diese Kondensationen alkylierter p-Aminobenzaldehyde und deren Derivate mit aromatischen Aminen oder deren Sulfosäuren gehen nun bei Zusatz eines aromatischen KW-stoffs oder dessen Halogen-, Sulfo- oder Halogensulfoderivats oder auch einer β-Naphtolsulfosäure und bei Verwendung von 70—100%ig. Schwefelsäure als Kondensationsmittel in ganz anderer Weise vor sich, und zwar so, daſs der Aldehyd sich nun im wesentlichen in gemischter Kondensation einerseits mit einem Mol. des Amins oder dessen Sulfosäure, andererseits mit einem Mol. des KW-stoffs, bezw. dessen Derivats verbindet. In untergeordnetem Maſse entstehen dabei Nebenprodd., deren Natur noch nicht vollständig festgestellt ist. Man gewinnt auf diesem Wege Leukokörper wertvoller grüner bis blaugrüner Farbstoffe aus der Gruppe des Diaminotriarylmethans. Bei Verwendung von p-Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylanilin als basische Komponente und einer der obengenannten dritten Komponenten gelangt man zu denselben Verbb. wie mittels des gewöhnlichen Tetramethyldiaminobenzhydrols und der gleichen dritten Komponente. Die neue Rk. gestattet indessen nicht nur die Umgehung des Hydrols und Verwertung der leicht zugänglich gewordenen p-Alkylaminobenzaldehyde, sondern sie erschlieſst durch die Möglichkeit der Veränderung aller drei Komponenten eine überaus groſse Anzahl neuer Leukokörper, die auf anderem Wege in technischem Sinn kaum darstellbar sind. Für die Ausführung der Rk. hat es sich als zweckmäſsig erwiesen, einen kleinen Überschuſs des aromatischen Amins anzuwenden; es tritt trotzdem nur 1 Mol. desselben in Rk., und die B. von Leukobasen der Kristallviolettreihe wurde nie beobachtet. Die Konzentration der Schwefelsäure kann geändert werden, ohne daſs der Verlauf der Rk. eine wesentliche Veränderung erfährt, am besten hat sich 80%ige S. bewährt, doch kann auch 70%ige bis monohydratische verwendet werden. Die Temperaturen dürfen auch innerhalb einer gewissen Grenze schwanken von Wasserbadwärme bis 130°; am schnellsten geht die Rk. bei 120° zu Ende. In Betracht kommen als Aldehyde: *p-Dimethyl-* und *p-Diäthylaminobenzaldehyd*, Monomethyl-(und -äthyl-)

amino-m-tolylaldehyd; als Amine: *Dimethyl-* und *Diäthylanilin*, *Monomethyl-(und -äthyl-)o-toluidin*, *Methyl-* und *Äthylbenzylanilin* und deren Monosulfosäuren; als KW-stoffe und deren Derivate: *Toluol*, *m-Xylol*, *o-Chlortoluol*, *m-Xylolsulfosäure*, *α-Chlornaphtalin*, *1,4-Chlornaphtalinsulfosäure*, *α-* und *β-Naphtalinsulfosäure*, *2,7-Naphtalindisulfosäure*, *β-Naphtol-R-Säure*.

Kl. 22b. Nr. 170113 vom 24/9. 1904. [11/4. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Anthracenreihe.* Wie bei den Arylidoanthrachinonen im allgemeinen, so tritt auch bei den *1,4-Di-p-toluido-8-oxyanthrachinon* (*α-Oxychinizaringrün*) beim Behandeln mit Schwefelsäure die Sulfogruppe oder -gruppen stets in den Arylidorest ein; es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dafs in Ggw. von *Borsäure* und selbst bei Abwesenheit von freiem Schwefelsäureanhydrid die Sulfurierung zunächst im Anthrachinonkern, u. dann erst im Arylidorest erfolgt. In technischer Beziehung unterscheiden sich diese neuen Sulfosäuren von den nur in der Seitenkette sulfurierten Farbstoffen dadurch, dafs sie etwas gelbstichigere, zum Teil auch klarere Nuancen besitzen und besser zum Baumwolldruck geeignet sind. Auch in fabrikatorischer Hinsicht bietet die Darst. der neuen Sulfosäure einen Vorteil, indem es sehr leicht gelingt, die einzelnen Sulfosäuren für sich direkt ganz rein herzustellen. Die Patentschrift beschreibt die Darst. einer wl. *1,4-Di-p-toluido-8-oxy-7-anthrachinonsulfosäure* und einer ll. *Disulfosäure*, mit einer Sulfogruppe im Anthrachinonkern und einer solchen in einem Toluidinrest. Das Natriumsalz der ersteren ist in h. W. wl., leichter l. in verd. Essigsäure. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist violettblau, wodurch sie sich von den übrigen Sulfosäuren des *α*-Oxychinizaringrüns unterscheidet, welche sich in konz. Schwefelsäure grünblau bis blaugrün lösen. Die Färbungen auf ungebeizter oder chromierter Wolle sind gelbstichiger als die der anderen Sulfosäuren. Der im Baumwolldruck damit erzeugte Chromlack zeichnet sich durch grofse Seifenechtheit aus. Die vorgenannte ll. Disulfosäure l. sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Nuance und liefert in Färbung und Druck aufserordentlich reine, gelbe Nuancen.

Bibliographie.

Holde, D., Untersuchung der Mineralöle u. Fette, sowie der ihnen verwandten Stoffe, mit besonderer Berücksichtigung der Schmiermittel. 2. Auflage der „Untersuchung der Schmiermittel etc.“ Berlin 1905. 8. XII u. 408 SS. mit 99 Figuren. Leinenband. Mark 10.

Holfert, J., Volkstümliche Namen der Arzneimittel, Drogen und Chemikalien. Sammlung der im Volksmunde gebräuchlichen Benennungen u. Handelsbezeichnungen. 4., verbesserte und vermehrte Auflage, bearbeitet von **G. Arends.** Berlin 1906. 8. IV und 230 SS. Leinenband. Mark 4.

Hoppe, J., Analytische Chemie. 2 Teile. Leipzig 1905. 12. 124 und 137 SS. Leinenband. Mark 1,60.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **G. Bodländer u. W. Kerp.** Für 1904. Heft 3. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. 481—720. Mark 10.

L'Industria Chimica. (La Chimica industriale.) Rivista tecnica industriale e commerciale. Torino. 8. — Anno 1906 (24 ni.).

Journal of Biological Chemistry, edited by **J. J. Abel** and **C. A. Herter**. New-York. 8. — Volume I: Oktober 1905 bis September 1906 (about 6 nrs.), Mark 16.

Kenrick, F. B., u. **Lury, M. A.**, An elementary Laboratory Course in Chemistry. Toronto 1905. 8. 90 SS.

Kunz, J., Über die Teilbarkeit der Materie. Akademische Antrittsvorlesung. Zürich 1905. 8. 56 SS. Mark 1.

Le **Moniteur** du Caoutchouc et des autres Gommes laticifères. Commerce; industrie; cultures. Revue mensuelle illustrée publiée sous la direction de **A. Van den Kerckhove**. Bruxelles. — Année 1906 (12 nos.). Mark 20.

Perkin, F. M., Qualitative Chemical Analysis, organic and inorganic. 2. edition, 3. impression. London 1905. 8. 316 pg. with figures. cloth. Mark 4,20.

The **Pharmaceutical Era**. Weekly Pharmaceutical Journal. New-York. 4. — Year 1906 (52 nrs.). Mark 10.

Pharmaceutical Journal and Transactions, published by the Pharmaceutical Society of Great Britain. London. roy. 8. — Year 1906 (52 nrs.). Mark 24.

Pfaundler, L., Die Physik des täglichen Lebens. 2., vermehrte Auflage. Stuttgart 1906. gr. 8. XV und 424 SS. mit 466 Figuren. Gebunden. Mark 5.

Pietschmann, F., Die gebräuchlichsten Reagenzien und zusammengesetzten Farbstoffe für medizinische Chemie u. Mikroskopie, mit Angabe der Autoren. Wien 1906. 12. VIII und 78 SS. kart. Mark 1,20.

Posselt, E. A., From Fibre to Fabrics. Treatise giving a thorough description of the properties and supply of the Fibres, as well as the various processes dealing with Wool, Cotton, Silk covering both woven and knit goods, also descriptive illustrations of the construction of the most modern improvements to Machinery Accessories, Supplies, Power etc. London 1905. roy. 8. with illustrations. cloth. Mark 37.

Rutherford, E., Radio-Activity. 2. edition, revised and enlarged. Cambridge 1905. 8. with figures. cloth. Mark 12,80.

Slaski, J., u. **Wasilkowski, F.**, Tabellen für Zuckerchemiker, enthaltend Angaben über Zuckergehalt, Reinheitsquotienten und technischen Wert der Rübensäfte und Zuckerlösungen von 8—30° Brix etc. 3., erweiterte Auflage. Prag 1905. Lex. 8. 375 SS. Mark 13.

Sterch, K., Chemische Untersuchungen auf dem Gebiete der Veterinärmedizin, Hygiene und Sanitätspolizei. Wien 1906. gr. 8. XXIII und 369 SS. mit 23 Abbildungen. Mark 6,80.

Takayama, M., Beiträge zur Toxikologie u. gerichtlichen Medizin. Mit 4 Tafeln. Stuttgart 1905. VII und 188 SS.

Verhandlungen der Deutschen Röntgen-Gesellschaft. Band I: Verhandlungen u. Berichte des 1. Kongresses, 30. April bis 3. Mai 1905 in Berlin. Redigiert von **Albers-Schönberg**. Hamburg 1905. 4. VIII und 248 SS. mit Abbildungen. Mark 8.

Wade, J., Introduction to Study of Organic Chemistry. Theoretical and practical textbook. Enlarged edition. London 1905. 8. 666 pg. with figures. cloth. Mark 8,80.

Schluſs der Redaktion: den 14. Mai 1906.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Ausserordentliche Preisermässigung.

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offerieren wir bis auf Widerruf:

Jahresbericht

über die Fortschritte auf dem Gebiete der

reinen Chemie.

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und herausgegeben von

Prof. **W. Staedel.**

9 Jahrgänge: 1873—81 in 9 starken Bänden,
soviel als erschienen.

Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für **36 Mark.**

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

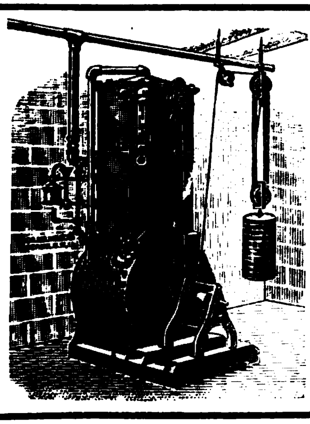
Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. Preis 4 *M.*

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Wertigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. *BERLIN NW.* *Luisenstr. 58.*

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes [61]
Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.

Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D.R.G.M.

Viele andere Neuheiten!

Carl Postranecky, Dresden-Löbtau.

Apparate- und Maschinenbauanstalt, Kupferschmiede—Kesselschmiede.

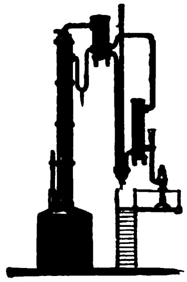
Apparate [105]

für die chemische Gross- und Klein-Industrie.



Extraktions-Apparate für Laugen,
fast ohne Lösungsmittelverlust arbeitend,
D. R.-Pat. a.

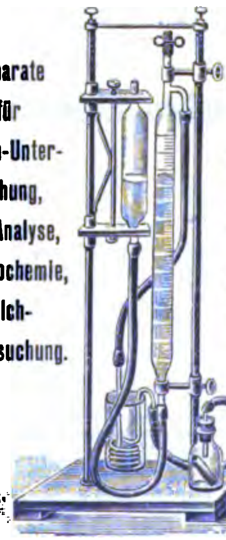
Vakuum-Apparate
Verdampf-Apparate
Extrakteure für alle Zwecke
Rektifizier-Apparate
Dampf-Kochkessel aller Art etc. etc.



Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! verm. J. F. Luhme & Co., Export!
BERLIN NW., Karlstr. 20 a.
Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.

Apparate für Boden-Untersuchung, Gas-Analyse, Elektrochemie, Milch-Untersuchung.



Autoklaven. Wasserstrahl-gebläse. Gasolin-Apparate. Destillations-Apparate. Brutschränke. Vorlesungs-Apparate.

Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.
Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G.-M.



[49]

Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Patentverkauf oder Lizenzabgabe.
Das D.R.P. Nr. 143880 betreffend **„Verfahren zur Entfernung des Natriumcarbonates aus Asbestmasse, die mit Lösungen von Natriumsilikat und Natriumcarbonat oder mit Kohlensäure behandelt worden ist,“** ist zu verkaufen oder im Lizenzwege zu vergeben. Nähere Auskunft erteilt **E. Lamberts**, Patentanwalt, **Berlin S.W. 61,** Gitschinerstr. 107.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem. Lab.

…IDGE, MASS.

Nr. 23. **1906. Bd. 1.**

S. 1725—1768. **6. Juni.**

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Physiologische Chemie.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Mineralogische und geologische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

JUN 23 1905

Chemisches Central-Blatt.

1905 Band I. Nr. 23. 6. Juni.

Apparate.

Georges Claude u. **René J. Lévy**, *Über die Herstellung äufserster Vakua mit Hilfe von flüssiger Luft.* Die Vff. beschreiben einen App., der die Herst. der höchsten Vakua gestattet. Sein Prinzip beruht auf der Entdeckung DEWARS von der Absorptionsfähigkeit stark gekühlter *Holzkohle.* 2 Rezipienten mit Holzkohle genügen, bis zum höchsten realisierbaren Vakuum zu kommen. Die Nähe der fl. Luft kühlt das Hg der Pumpe so weit ab, dafs sein Dampfdruck nicht störend in Betracht kommt. (C. r. d. l'Acad. des science **142**. 876—77. [9/4.*].) SACKUR.

J. Bronn, *Zur Anwendung lose geschichteter kleinstückiger Leiter für elektrische Heizwiderstände.* (Vgl. S. 301.) Der Vf. beschreibt Verss., die angestellt wurden, um einen Überblick über die beim Stromdurchgang durch kohlenstoffreiche Widerstandsmassen sich abspielenden Vorgänge zu gewinnen. Die Folgerung des OHMschen Gesetzes, dafs der Widerstand von der Gestalt des Querschnittes unabhängig ist, ist für *kleinstückige Kohle, Kryptol* nicht mehr ganz zutreffend. Die Resultate der Arbeit sind: Im Gegensatz zu ununterbrochenen Leitern weist der lose geschichtete Kohlengriefs eine eigentümliche Erscheinung der Anheizphase, vorübergehendes Sinken des Ohmwertes $\left[\text{Widerstandswertes } \frac{e}{i}\right]$, auf. Die Stärke der Anheizphase kann durch Verringerung der Spannung, durch langsames Einschalten, sowie durch Vergröfserung der freien „Ausdunstungsfläche" wesentlich gemildert, dagegen durch Einführung von Gas oder Dampf entwickelnden Zusätzen erhöht werden. Bei Vorrichtungen, welche für höhere Temperaturen bestimmt sind, läfst sich die von Zeit zu Zeit vorzunehmende Ergänzung der Widerstandsmasse nicht vermeiden, es empfiehlt sich, eine möglichst einfach u. einheitlich zusammengesetzte *Widerstandsmasse* zu verwenden. (Elektrotechn. Zeitschr. **1906**. Heft 9. 10 Seiten. Sep. v. Vf. Berlin-Wilmersdorf.) BLOCH.

A. Koepsel, *Gleichmäfsig veränderliche hohe Widerstände und Selbstinduktionen.* Vf. verwendet drahtumsponnene Violin- und Cellosaiten, die einen aufserordentlich hohen Widerstand haben und infolge der Elastizität der Darmsaite einen sehr gleichmäfsigen und sicheren Kontakt mit der darauf schleifenden Kontaktfeder geben. Die Übergangswiderstände sind sehr gering. Die Saiten werden kreisförmig angeordnet, bei gröfseren Widerständen mehrere nebeneinander mit zwei Schleifkontakten. Ein in Stufen von ca. 3 Ohm gleichmäfsig veränderlicher Widerstand von 100000 Ohm läfst sich in einer Dose von ca. 15 cm Durchmesser u. 5 cm Höhe unterbringen. Da die Abkühlungsfläche grofs ist, können die Widerstände ziemlich stark belastet werden. Die Drähte dürften auch als variable, hohe, eisenfreie Selbstinduktion Verwendung finden. (Zu beziehen von G. A. SCHULTZE, Fabrik technischer Mefsinstrumente, Charlottenburg.) (Ber. Dtsch. physik. Ges. **4**. 121—24. 15/4. [9/3.*].) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Nernst und **H. v. Wartenberg**, *Einige Bemerkungen zum Gebrauch des Wannerpyrometers.* (cf. S. 1146.) Die Vff. zeigen, dafs der F. von Au, in Wannergraden ausgedrückt, bei sorgfältiger Messung lange Zeit ganz konstant reproduzierbar ist. Eine Kontrolle der Konstanz des Glühlämpchens mittels einer Amylacetatlampe ist nur bei Instrumenten, die auf die rote Wasserstofflinie eingestellt sind, zuverlässig; sie kann umgangen werden, indem man den Heizstrom ganz konstant hält. Die Vff. arbeiten mit zwei Instrumenten alternierend und finden mit Hilfe einer an den Schmelzpunkt von Au angeschlossenen Temperatur von ca. 1300° eine und dieselbe höhere Temperatur mit dem einen Instrument zu 1693°, mit dem anderen zu 1695,5°. Die Vff. kontrollieren ihre Methode, die Schmelzpunkte zu bestimmen, indem sie die Temperatur in der Nähe des F. langsamer steigern u. das Pyrometer an das Thermoelement anschliefsen. Die Differenzen der direkten u. indirekten Methode betragen 1—2 Centigrad. (Ber. Dtsch. physik. Ges. **4**. 146 bis 150. 15/4. [9/3.*] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Lehmann, *Die Gestaltungskraft fliefsender Kristalle.* (cf. S. 482 und 1076.) Vf. hat die fliefsenden Kristalle, die frei schwebend kristallähnliche Polyederformen annehmen, früher zu den festen Körpern gerechnet, trotzdem die Substanzen etwa die Konsistenz von Olivenöl besitzen. Es sind aber Fll., bei denen die Stofswrkg. der bewegten Moleküle u. die Oberflächenspannung sich das Gleichgewicht halten. Da die Molekeln in manchen Richtungen leichter beweglich sind als in anderen, ist die Expansivkraft nicht nach allen Richtungen gleich, u. die resultierende Form ist daher nicht immer eine Kugel. Würde ein solcher fliefsender Kristall zu einer Kugel deformiert, so würde er, sich selbst überlassen, seine frühere Form annehmen. Die dies bewirkende Kraft möchte Vf. nicht „Elastizität", wie bei festen Körpern, nennen, sondern „Gestaltungskraft". (Ber. Dtsch. physik. Ges. **4**. 142—45. 15/4. [31/3.] Karlsruhe.) W. A. Roth-Greifswald.

Jules Amar, *Osmose von Gasen durch eine kolloidale Membran.* (cf. S. 1477.) Eine durch Trocknen für CO_2 undurchlässig gemachte Membran bleibt es nur, wenn der Überdruck des CO_2, 10 mm Petroleum nicht übersteigt. Bei höheren Drucken diffundieren jedoch wachsende Mengen des Gases hindurch. Die äufsere Oberfläche der Membran ist durchlässiger als die innere; dieselbe Asymmetrie ist für die Diffusion von Fll. von Matteucci nachgewiesen worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 872—74. [9/4.*].) Sackur.

Heinrich Mache, *Über die Diffusion von Luft durch Wasser.* Die Luftbläschen, die sich aus k. W. beim Stehen in einem wärmeren Raum abscheiden, verschwinden wieder, weil die Luft durch das W. hindurchdiffundiert, da die Luft im Bläschen unter höherem Druck als Atmosphärendruck steht. Vf. behandelt den Vorgang mathematisch u. findet, dafs aus dem Bläschen in gleichen Zeiten gleiche Gasmengen durch Diffusion austreten. Ist die D. des Gases im Bläschen, der Radius zur Zeit t, die Kapillarkonstante der Fl. und der Absorptionskoeffizient des Gases in der Fl. bekannt, so kann man aus den Beobachtungen des Radius den Diffusionskoeffizienten berechnen. Vf. erhält in der Tat konstante und korrekte Werte (1,7 ccm pro Tag bei einem Druckgefälle von 1 Atmosphäre pro cm). Das Verfahren ist gegen Verunreinigungen der Glaswand sehr empfindlich. (Physikalische Ztschr. **7**. 316—18. 1/5. [13/3.] Wien. II. phys. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

H. v. Wartenberg, *Bestimmung hoher Temperaturen mit Hilfe chemischer Gleichgewichte und der beiden Wärmesätze.* Unsere Temperaturmessung beruht nur bis ca. 1100° auf dem Luftthermometer, weiterhin auf den Strahlungsgesetzen. Kennt man ein chemisches Gleichgewicht bei einer Temperatur genau und ebenso die Reaktionswärme q, sowie ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur, die sich aus den spezifischen Wärmen der reagierenden Stoffe ergibt, so geben die beiden Hauptsätze in der Formel $\frac{d \ln k}{d T} = \frac{q}{R T^2}$ ein Hilfsmittel zur Temperaturbest. an die Hand. Die Rk.: $2 H_2O \rightleftarrows 2 H_2 O + O_2$ ist zwischen 1400 und 2300° untersucht. Die tieferen Temperaturen wurden thermoelektrisch (Eichung mit dem F. von Au), die höheren mit dem Wannerpyrometer gemessen (cf. S. 1146). (NERNST und v. WARTENBERG, Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1905**. 35; C. **1905**. II. 290, ferner cf. S. 1134.) Bei 2155° absol. beträgt die Dissociation 1,18°/₀, bei 2257° absol. 1,77°/₀, mittels eines Ir-Körpers nach der LÖWENSTEINschen Methode gemessen. Vf. stellt auf Grund dieser Messungen, unter Benutzung der spezifischen Wärmen, die HOLBORN gefunden hat (cf. S. 314), eine Formel auf, die als einzige Unbekannte T enthält. Die berechneten und beobachteten T stimmen bis auf eine maximale Differenz von 1,5°/₀ überein, wenn man von ca. 1400° absol. ausgeht. Bei 2000° macht 1° Temperaturerhöhung 0,5°/₀ Dissociation mehr aus, während beim Luftthermometer der Unterschied nur 0,05°/₀ wäre. Die Abweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Temperaturen liegen meist nach einer Seite, wahrscheinlich weil die von HOLBORN gefundenen Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärmen zu klein sind, LANGEN fand weit größere. Mit Werten, die zwischen denen beider Forscher liegen, erhält man eine gute Übereinstimmung. (Ber. Dtsch. physik. Ges. **4**. 97—103. 30/3. [23/2.*] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Carl Arnold, *Bemerkung zu der Arbeit von F. Fischer und F. Braehmer: Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon etc.* (S. 1217.) Da die Bezeichnung „Tetrabase" bereits von WURSTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 921. 1525; **22**. 1901. 1909; LOEW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. Ref. 146) für das als Ozonreagens benutzte Tetramethyl-p-phenylendiamin angewandt worden ist, u. die Bezeichnungen „Tetrabase" u. „Tetrapapier" der Firma SCHUCHARDT geschützt sind, schlägt der Vf. vor, das von ihm und MENTZEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1324; C. **1902**. I. 1149) als Ozonreagens benutzte und als solches „Tetrabase" genannte Tetramethyldiaminodiphenylmethan in Zukunft mit „Tetramethylbase" oder ARNOLDsches Reagens zu bezeichnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1528—29. 21/4. [26/3.].)
SCHMIDT.

Erich Ladenburg und **Erich Lehmann**, *Über das Absorptionsspektrum des Ozons.* Durch Verdunstenlassen des fl. Ozons ins Vakuum erhält man sehr hochprozentiges, gasförmiges Ozon, das langsam dissociiert. Doch neigt das Gas zu Explosionen. Das Ozon wird nach GOLDSTEIN dargestellt durch die Einw. der Entladung eines Induktoriums unter Kühlung mit fl. Luft. Die Vff. stellen das Absorptionsspektrum des fl. und gasförmigen Ozons photographisch und thermoelektrisch dar. Für das gasförmige Ozon wird ein 1 m langes Rohr benutzt, das an beiden Enden mit Quarz- oder Steinsalzplatten verschlossen war. Im Ultraviolett zeigt sich eine ganz eigenartige Absorption: Bei geringer Konzentration erstreckt sich die Absorption bis ca. 316 $\mu\mu$ und wächst mit der Konzentration durch Auftreten neuer Streifen in das Gebiet der längeren Wellen. Für fl. Ozon ergaben sich keine Ab-

sorptionsstreifen im sichtbaren Gebiet, sondern nur Deckungen des langwelligen Gebiets bis ca. 500 $\mu\mu$, auch im Ultraviolett sieht man keine Streifen, sondern eine mit zunehmender Konzentration nach dem Sichtbaren zu wachsende Absorption, die aber nicht so weit reicht, wie die beim gasförmigen. Im sichtbaren Gebiet finden die Vff. einige neue Streifen im Rot, die immer erst auftreten, wenn ca. $^3/_4$ des Ozons verdunstet ist, u. die am ersten verschwinden. Bei ihrem Verschwinden steigt der Druck. Es mufs sich also um einen neuen Körper handeln; ein Stickstoffoxyd ist ausgeschlossen, da das Gas gänzlich frei von Stickstoff war. Bestst. der D., sowie die Druckänderungen weisen auf eine höher molekulare Modifikation des Sauerstoffs hin. (D., auf die Normalbedingungen reduziert, 1,78, 1,75, 1,83 statt 1,66.) (Ber. Dtsch. physik. Ges. **4.** 125—35. 15/4. [9/3.*] Charlottenburg. Physik. u. Photochem. Inst. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Herz u. **Martin Lewy**, *Beispiele zum Verteilungssatze.* (Forts. von S. 20.) Aus der Verteilung von *NH_3* zwischen W. und Chlf. und Bromoform folgt, dafs NH_3 in diesen Lösungsmitteln Doppelmolekeln bildet. Das Gleiche gilt für *Phenol* in Chlf. u. Bromoform; in Tetrachlorkohlenstoff u. Schwefelkohlenstoff bilden sich scheinbar dreifache oder noch kompliziertere Molekeln. Auch *Aceton* associiert sich in Tetrachlorkohlenstoff zu Doppelmolekeln. Bei seiner Verteilung zwischen W. und Chlf. konnte keine Konstanz erzielt werden, wahrscheinlich weil zwischen Aceton und Chlf. eine chemische Verb. stattfindet, deren Menge mit steigender Konzentration sinkt; dann ist anzunehmen, dafs der W.-Gehalt zersetzend auf die Verb. einwirkt. *Formaldehyd* ist in W. polymerisiert (cf. AUERBACH, Arbb. Kais. Ges.-A. **22.** 584; C. **1905.** II. 1081), in Chlf. jedoch offenbar in noch stärkerem Mafse; in Amylalkohol dagegen scheint er weniger polymerisiert zu sein. Stets ist die Polymerisationsfähigkeit des Chlf. viel gröfser als die des Amylalkohols. *Dimethylaminchlorhydrat* scheint in Chlf. zu vierfachen Molekeln zusammenzutreten. *Kadmiumchlorid* und *-jodid* verteilen sich zwischen W. und Amylalkohol so, als ob sie im Alkohol polymerisiert wären. Diese Erscheinung kann jedoch besser durch die B. komplexer Ionen im W. erklärt werden. *Essigsäure* ist in Chlf. bimolekular, in Glycerin monomolekular. Die Verteilung von *Borsäure* zwischen Glycerin und Amylalkohol steht mit der bekannten Tatsache im Einklang, dafs Borsäure mit Glycerin eine Additionsverb. bildet. Alle in der Abhandlung gezogenen Schlüsse müssen mit Vorsicht aufgenommen werden, weil dem Verteilungssatz nur begrenzte Gültigkeit zukommt. (Jahr.-Ber. d. Schles. Ges. f. vaterländ. Kultur **1906.** Naturw. Sektion. 1—9. Sep. v. Vf. [12/4.*] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

O. Ruff, *Berichtigung zu der Abhandlung von Kurnakow und Shemtschushny: „Über den Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen."* (Vgl. S. 526.) Das von RUFF u. PLATO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36.** 2357; C. **1903.** II. 413) ermittelte Erstarrungsdiagramm der Gemische von KCl mit NaCl besteht nicht aus zwei sich schneidenden Geraden, sondern, ebenso wie dasjenige von KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNY, aus einer kontinuierlichen Kurve. (Iswiestja d. Petersburger polytechn. Inst. 1906. **5.** 30/4. Danzig. Polytechnikum. Sep. v. Vf.) V. ZAWIDZKI.

G. Urbain, *Atomgewicht und Funkenspektrum des Terbiums.* (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141.** 521; C. **1905.** II. 1222). Das At.-Gew. des Tb fand Vf. durch Best. des Wassergehaltes des Sulfates $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ im Mittel von 5 Bestst. zu 159,22. Zur Darst. des *Sulfats* fällt man die schwefelsaure Lsg. durch A. aus, wäscht das Salz mit A. bis zum Verschwinden der freien S., trocknet es bei 110°, löst es in W. und engt die absolut neutrale Lsg. langsam auf dem Wasserbade ein. Die sich abscheidenden Kristalle trocknet man über H_2SO_4, pulverisiert sie, wieder-

holt das Trocknen in gleicher Weise und erhitzt das Salz langsam bis nahezu 360°. Das wasserfreie Sulfat absorbiert an trockner Luft Gase, indessen weit langsamer und in weniger starkem Maſse, als das Gadoliniumsulfat. Es genügt daher, das Salz sogleich nach dem Erkalten des Tiegels zu wägen. Das beim Erhitzen des Sulfats auf Weiſsglut zurückbleibende *Terbiumperoxyd* betitzt keine absolut konstante Zus. — Das Funkenspektrum des Tb ist auſserordentlich reich an Linien. Mitgeteilt werden sechs sehr starke, elf starke, sechs ziemlich starke und 14 Linien von mittlerer Stärke. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 957—59. [23/4.*].) DÜSTERB.

O. Dony, *Bemerkung über die Bildung von elektrolytischem Chrommetall.* Im Anschluſs an die Abhandlung von CARVETH u. CURRY (The Journ. of Physical Chem. **9**. 231. 353; C. **1905**. I. 1364; II. 102) bezweifelt Vf. die Ansicht dieser Forscher, daſs die Anwesenheit von *Chromosalz* allein hinreichend wäre, um gute Stromausbeute von metallischem Cr zu erzielen, u. berichtet über Verss., die **Willy Gittens** auf seine Veranlassung ausgeführt hat. Demnach ergeben grüne Chromalaunlsgg. nach jedesmaligem Unterbrechen des Stromes u. Ausruhen der Lsg. immer bessere Ndd. Eine elektrolysierte Lsg. scheidet zum Unterschiede von einer frischen leicht schöne, violette Kristalle aus; der violette Chromalaun scheint daher einen wesentlichen Einfluſs auf die kathodische Chromabscheidung auszuüben. Die Umwandlung des grünen in das violette Salz ist eine interessante Erscheinung, die weiter studiert werden soll. (Ztschr. f. Elektroch. **12**. 329—30. 27/4. [6/3.] HÉNAULT Lab. elektrochim. de l'Ecole des Univ. et Faculté polytechnique à Mons. Belgique.) SACKUR.

P. Pfeiffer, *Koordinationsisomerie und Polymerie bei Chromsalzen.* I. Koordinationsisomerie kann so zu Stande kommen, daſs 1. negative Reste einmal mit dem einen, das andere Mal mit dem anderen Centralatom verbunden sind bei gleichzeitigem Valenzwechsel des Centralatoms, oder 2. bestimmte, untereinander verschiedene Gruppen in Bezug auf ihre Lage zu den Centralatomen vertauscht erscheinen. Z. B.:

1. $[Pt^{II}(NH_3)_4][Pt^{IV}Cl_6]$ isomer mit $[Pt^{IV}(NH_3)_4Cl_2][Pt^{II}Cl_4]$,
2. $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$ isomer mit $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$
oder $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ isomer mit $[CuCl_4][Pt(NH_3)_4]$.

Die Ableitung der Koordinationsisomere zweiter Art geschieht nach dem Prinzip, koordinativ gleichwertige Gruppen, d. h. solche, die sich bei gleichbleibender Koordinationszahl des Centralatoms vertreten können, kann man unabhängig, ob sie in ihrer Valenz null- oder vielwertig sind, miteinander vertauschen. Vf. erörtert anschlieſsend die Frage, ob der Austausch von Molekülen, wie NH_3, OH_2, durch negative Reste mit der Valenzlehre im Einklang ist, und belegt das Austauchprinzip mit folgendem Beispiel:

$$[Co(NH_3)_6]^{III}[Co(NO_2)_6]^{III}; \quad \left[Co{(NH_3)_5 \atop NO_2}\right]^{II}\left[Co{(NO_2)_5 \atop NH_3}\right]^{II};$$

$$\left[Co{(NH_3)_4 \atop (NO_2)_2}\right]\left[Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_4}\right]; \quad \left[Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3}\right]^{0}\left[Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3}\right]^{0}.$$

Im letzteren Fall sind nullwertige Ionen vorhanden. Das Mol.-Gew. wird dann nur halb so groſs wie das der übrigen Verbb. sein können. Diese Art der Polymeriefälle bei den Metalliaten ist mit den Koordinationserscheinungen in enger verwandtschaftlicher Beziehung.

II. Koordinationsisomerie bei Oxalatosalzen. In Analogie zu den Verbb. $[Cr\,en_3][Cr(C_2O_4)_3]$ (graugrün) u. $[Cr\,en_2C_2O_4][Cr\,enC_2O_4]$ (rot) (en = Äthylendiamin) (LIEBIGs Ann. **342**. 288; C. **1905**. II. 1658) existieren die Verbindungen

$[Cr(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$ u. $[Cr(NH_3)_4C_2O_4][Cr(NH_3)_2(C_2O_4)_2] + 3H_2O$. Jene ist grün und gibt mit HBr Hexamminchrombromid, diese ist rot, von CLEVE schon früher dargestellt und gibt mit HNO_3 das Nitrat $[Cr(NH_3)_4C_2O_4] : NO_3$, was neben anderen Umständen für die angegebene Konstitution spricht. Diesen Verbb. sind die Cr,Co-haltigen Verbb. $CrCo(C_2O_4)_3 + 6a$ (a = koordinativ einwertiges Molekül) der folgenden Formeln verwandt:

$$[Cr\,en_3][Cr(C_2O_4)_3];\ \left[Cr{en_2 \atop C_2O_4}\right]\left[Co{en \atop (C_2O_4)_2}\right];\ \left[Cr{en \atop (C_2O_4)_2}\right]\left[Co{en_2 \atop (C_2O_4)}\right];\ [Cr(C_2O_4)_3][Co(en)_3].$$

Von diesen Verbb. konnte die 1. als grasgrüner, die 3. als roter, die 4. als brauner Stoff isoliert u. ihre Konstitution durch Abbau mit HBr bestätigt werden. Eine Umwandlung der Isomeren gelang nicht. Entsprechende Verbb. sind mit NH_3 und Propylendiamin = pn dargestellt worden. Die Reihe wurde durch die Unters. der Verbb. $[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$ und $[Co\,en_3][Co(C_2O_4)_3]$ vervollständigt. Vf. stellt im Original sämtliche Verbb. nach ihrer Zusammengehörigkeit zusammen und bemerkt, daſs bei $[Cr(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$ und $[Cr\,en_3][Cr(C_2O_4)_3]$ die Farbe stark mit der Belichtung wechselt, indem sie im Tageslicht grün, resp. graugrün, im elektrischen Licht (?) braun erscheinen. Der Wassergehalt eines K-Salzes geht bei Umwandlung in ein Doppeloxalat bisweilen verloren.

III. Koordinationsisomerie bei Cyanosalzen. Die Repräsentanten dieser Gruppe $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ und $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ sind schon von JÖRGENSEN und BRAUN erhalten worden. Vf. hat beide von neuem dargestellt u. ihre Konstitution durch Abbau mit $AgNO_3$ sichergestellt.

IV. Polymerie bei Rhodanatosalzen. Bei den Rhodanatoverbb. wurden zwei Stereoisomere, die mit einer dritten polymer sind, erhalten, nämlich nach folgenden Rkk.:

$$[Cr\,en_3]Cl_3 + [Cr(SCN)_6]K_3 = [Cr\,en_3][Cr(SCN)_6] = Cr_2\,en_3(SCN)_6,$$
$$3[Cr\,en_2(SCN)_2]Cl + [Cr(SCN)_6]_3 = [Cr\,en_2(SCN)_2]_3[Cr(SCN)_6] + 3KCl =$$
$$Cr_4\,en_6(SCN)_{12}\ \text{(cis- oder trans-Verb.)}.$$

Alle drei sind in W. unl., fleischfarbene, sehr ähnliche Pulver und lassen sich durch Abbau mit Cl_2 scharf unterscheiden u. der Konstitution nach bestimmen.

V. Triäthylendiamin- u. Tripropylendiaminkobaltsalze. Zur Ergänzung der von JÖRGENSEN beschriebenen Salze wurden noch die Verbb. $[Co\,en_3]Br_3 + 3H_2O$, $[Co\,en_3]J_3 + H_2O$ und $[Co\,en_3]SCN_3$ dargestellt. Beim Erwärmen von Propylendiaminmonohydrat u. Chloropentamminkobaltchlorid entsteht unter NH_3-Entw. eine gelbe M., aus deren Lsg. sich die Salze der Reihe durch doppelten Umsatz leicht gewinnen lassen. Die Hydroxylverb. ist in wss. Lsg. eine starke Base. Folgende Löslichkeiten bei 16°, ausgedrückt als g Stoff auf 100 ccm W., wurden gefunden: $[Co\,en_3]Br_3$ 4,3; $[Co\,en_3]J_3$ 2,55; $[Co\,en_3](SCN)_3$ 2,0; $[Co\,pn_3]Br_3$ 8,9; $[Co\,pn_3]J_3$ 4,3; $[Co\,pn_3](SCN)_3$ 0,81.

Experimenteller Teil. A) Mit S. Basci. Ammoniakhaltige Oxalatosalze. *Hexamminchromtrioxalatochromiat*, $[Cr(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] + 3H_2O$, dunkelgrüne Blättchen. — *Oxalatotetramminchromdioxalatodiamminchromiat*, $[(H_3N)_4CrO_2C_2][(H_3N)_2Cr(C_2O_4)_2] + 3H_2O$, am besten aus $[CrCl(OH_2)(NH_3)_4]Cl_2$ und Ammoniumoxalat durch Erhitzen mit W. und Hinzufügen von HBr entstehen die orangeroten Schüppchen. — *Hexamminchromtrioxalatokobaltiat*, $[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3] + 3H_2O$, grüne, blättrige Kristalle. — *Hexamminkobalttrioxalatochromiat*, $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] + 3H_2O$, aus $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ und blauem, oxalsaurem K braune Blättchen. — *Hexamminkobalttrioxalatokobaltiat*, $[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3] + 3H_2O$, aus $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ u. $[Co(C_2O_4)_3]K_3$ grünes Kristallpulver.

B) Mit A. Trieschmann. Äthylendiaminhaltige Oxalatosalze. *Triäthylen-*

diaminchromtrioxalatokobaltiat, [Cr en$_3$][Co(C$_2$O$_4$)$_3$], grasgrüner, in W., A., Ä. unl. Nd. — *Triäthylendiaminkobalttrioxalatochromiat*, [Co en$_3$][Cr(C$_2$O$_4$)$_3$] + 6H$_2$O, brauner, kristallinischer Nd. — *Oxalatodiäthylendiaminkobaltdioxalatoäthylendiaminchromiat*, [en$_2$ CoC$_2$O$_4$][en Cr(C$_2$O$_4$)$_2$] + 2H$_2$O, roter, feinkristallinischer Nd. — *Triäthylendiaminkobalttrioxalatochromiat*, [Co en$_3$][Cr(C$_2$O$_4$)$_3$] + x H$_2$O, grasgrüner, kristallinischer Nd.

C) Mit **Th. Gassmann**. Triäthylendiaminkobaltsalze, Tripropylendiaminkobaltsalze u. propylendiaminhaltige Oxalatsalze. *Triäthylendiaminkobaltbromid*, [Co en$_3$]Br$_3$ + 3H$_2$O, gelbe, in W. ll. Nädelchen. — *Triäthylendiaminkobaltjodid*, [Co en$_3$]J$_3$ + H$_2$O, nach dem Umkristallisieren gelbe, glänzende Kristalle. — *Triäthylendiaminkobaltrhodanid*, [Co en$_3$](SCN)$_3$, glänzende, dunkelgelbe Kristalle. — *Tripropylendiaminkobaltchlorid*, [Co pn$_3$]Cl$_3$ + H$_2$O, gelbes, in W. ll. Pulver. — *Tripropylendiaminkobaltjodid*, [Co pn$_3$]J$_3$ + H$_2$O, glänzende, gelbe Nadeln, ll. in W. — *Tripropylendiaminkobaltrhodanid*, [Co pn$_3$](SCN)$_3$, feinkristallinischer, hellgelber Nd. — *Tripropylendiaminkobaltnitrat*, [Co pn$_3$](NO$_3$)$_3$, nadelförmige, gelbe Kristalle. — *Tripropylendiaminkobalthexacyanokobaltiat*, [Co pn$_3$][Co(CN)$_6$] + 2H$_2$O, glänzende, gelbe Nadeln. — *Tripropylendiaminhexacyanoferriat*, [Co pn$_3$][Fe(CN)$_6$] + 3H$_2$O, rotgelbe Nädelchen. — *Tripropylendiaminkobalttrioxalatochromiat*, [Co pn$_3$][Cr(C$_2$O$_4$)$_3$] + xH$_2$O, kakaofarbener, feinkristallinischer Nd. — *Tripropylendiaminchromtrioxalatokobaltiat*, [Cr pn$_3$][Co(C$_2$O$_4$)$_3$] + xH$_2$O, grüner, in W. unl. Nd.

D) Mit **M. Haimann**. Isomerie bei komplexen Cyano- u. Rhodanatesalzen. *Hexamminchromhexacyanokobaltiat*, [Cr(NH$_3$)$_6$][Co(CN)$_6$], gelbe Nadeln. — *Hexamminkobalthexacyanchromiat*, [Co(NH$_3$)$_6$][Cr(CN)$_6$], lachsfarbene Nädelchen. — *Trimethylendiaminchromhexacyanokobaltiat*, [Cr en$_3$][Co(CN)$_6$] + 2H$_2$O, gelbe, unl. Blättchen. — *Triäthylendiaminkobalthexacyanochromiat*, [Co en$_3$][CrCy$_6$] + 2H$_2$O, dunkelgelbe Nädelchen. — *Tripropylendiaminchromhexacyanokobaltiat*, [Cr pn$_3$][Co(CN)$_6$] + xH$_2$O, hat lufttrocken wechselnden Wassergehalt. — *Tripropylendiaminkobalthexacyanochromiat*, [Co pn$_3$][Cr(CN)$_6$] + 3H$_2$O. — *Triäthylendiaminchromhexarhodanatochromiat*, [en$_3$ Cr][Cr(SCN)$_6$], feiner, fleischfarbener Nd. — *cis-Dirhodanatodiäthylendiaminchromhexarhodanatochromiat*, [en$_2$: Cr(SCN)$_2$]$_3$[Cr(SCN)$_6$], fleischfarbener Niederschlag. — *trans-Dirhodanatodiäthylendiaminchromhexarhodanatochromid*, [en—NCS>Cr<SCN —en]$_3$[Cr(SCN)$_6$]. (LIEBIGs Ann. **346**. 28—81. 9/4. 1906. [29/11. 1905].)

MEUSSER.

Organische Chemie.

J. Bewad, *Über symmetrische tertiäre α-Dinitroparaffine.* Vor längerer Zeit hat der Vf. (J. f. pr. Chem. [2] **48**. 345—83; C. **93**. II. 1084) gezeigt, dafs Brom- oder Chlornitroparaffine durch Zinkalkyle in kompliziertere Mononitroparaffine überführt werden. Durch Einw. von molekularem Ag auf Bromnitroparaffine, R(R')CBr·NO$_2$, ist es dem Vf. jetzt gelungen, Dinitroverb. von der symm. Form R(R')C(NO$_2$)·C(NO$_2$)(R')·R zu erhalten. — Wurde Brom-(2)-nitro-(2)-propan mit der 2—3-fachen Menge molekularem Ag in Ggw. oder Abwesenheit von Ä. mehrere Tage geschüttelt und das Reaktionsgemisch mit w. Ä. ausgezogen, so schied sich nach dem Verdampfen des Ä. das *symm. tertiäre α-Dinitrohexan* [*Dimethyl-(2,3)-dinitro-(2,3)-butan*], (CH$_3$)$_2$C(NO$_2$)·C(NO$_2$)(CH$_3$)$_2$ (KONOWALOW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**. 498; **37**. 1121; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1855; C. **93**. II. 858. 1083; ZELINSKY, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**. 610), aus der zurückbleibenden Fl. kristallinisch ab. Nadeln oder vierseitige Tafeln aus w. Ä., Tafeln aus Chlf., F. 210,5—211,5°; sublimiert in langen Nadeln oder Tafeln, unl. in W., wl. in PAe., Lg. und k. Ä.; ll. in Toluol, Xylol, Methylalkohol, Ä., Essigester, w. Ä., Aceton, Chlf. und Bzl. —

Durch Erwärmen der Dinitroverb. mit Sn + HCl und Dest. der alkal. gemachten Lsg. mit Wasserdampf wurde das *Dimethyl-(2,3)-diamino-(2,3)-butan*, $(CH_3)_2C(NH_2)\cdot C(NH_2)(CH_3)_2$ (DEMJANOW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 15), erhalten; kristallinische Masse, schmilzt im geschlossenen Kapillarrohr unscharf bei ca. 100°; Kp_{740}. 147—149°; sll. in Wasser und Ä.; riecht aminartig; ist sehr flüchtig und hygroskopisch; sublimiert beim Erwärmen. — $C_6H_{16}N_2\cdot 2HCl$. Nadeln (aus W. durch A. gefällt), zers. sich bei 310°; ll. in W., swl. in A. — $C_6H_{16}N_2\cdot 2HCl\cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln oder Tafeln (aus h. W.), zers. sich beim Erhitzen auf 280°; ll. in W., wl. in A. — $C_6H_{16}N_2\cdot 2HCl\cdot 2AuCl_3 + 4H_2O$. Strohgelbe Prismen oder Tafeln, zers. sich beim Erhitzen auf 280°, allmählich bereits bei 100°; ll. in W. und absol. A. — Das salpetrigsaure Salz der Base gab bei der Dest. seiner Lsg. im Destillat *Pinakolin*, welches als Oxim isoliert wurde.

Aus 10 g Brom-(2)-nitro-(2)-butan, 19 g Ag und 8 g wasserfreiem Ä. wurde nach 2 Monate langem Stehen das *symm. tertiäre α-Dinitrooktan* [*Dimethyl-(3,4)-dinitro-(3,4)-hexan*], $C_2H_5\cdot(CH_3)C(NO_2)\cdot C(NO_2)(CH_3)\cdot C_2H_5$, erhalten; vierseitige Platten, F. 79—80°; ll. in Ä., Chlf., Aceton, Bzl., Toluol, Xylol, CS_2, Essigester, Methylalkohol und A., wl. in PAe. und Lg., unl. in W.; verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur; sublimiert bei 40° in Nadeln oder Tafeln. — Durch Erwärmen mit Sn und HCl wurde die Dinitroverb. in alkoh. Lsg. zu dem *Dimethyl-(3,4)-diamino-(3,4)-hexan* reduziert. — Hydrochlorid. Kristallinisch, beginnt bei 240° sich zu zers., wird bei ca. 270° schwarz und sublimiert teilweise; ll. in W., wl. in A. — $C_8H_{20}N_2\cdot 2HCl\cdot PtCl_4 + 5H_2O$. Nadelbüschel, zers. sich zwischen 230 und 240°; ll. in W., weniger l. in A. — $C_8H_{20}N_2\cdot 2HCl\cdot 2AuCl_3 + 2H_2O$. Nadeln, schm. bei 198—200° unter Zers.; ll. in W. und A. — Zn und Fe wirken wie Ag, jedoch sind die Ausbeuten geringer, und zwar besonders klein beim Zn, etwas besser beim Fe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1231—38. 21/4. [12/3.] Warschau. Lab. für organ. Chem. des Polytechnikums.) SCHMIDT.

P. Petrenko-Kritschenko u. **W. Kantschew**, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Oximen.* Zur weiteren Bestätigung der Regel, dafs bei einer Vergleichung der Reaktionsgeschwindigkeiten cyklischer Verbb. mit denen der aliphatischen Verbb. erstere eine erhöhte Reaktionsneigung besitzen, haben die Vff. die Bildungsgeschwindigkeit bei einer Reihe von Oximen gemessen. In einen Kolben von 100 ccm Inhalt wird eine $^1/_{1000}$-grammmolare, wss. Hydroxylaminlsg. mit einer gewichtsgleichen Menge A. verd. Man bringt dann den Kolben in W. von Zimmertemperatur, fügt nach 20 Minuten eine entsprechende Menge einer $^1/_{1000}$-grammmolaren Lösung des Ketons in 50%ig. A. hinzu, verd. mit gleich starkem A. bis zur Marke und läfst 1 Stunde stehen. Dann wird die nicht in Rk. getretene Menge Hydroxylamin durch Titration mit Jod nach MEYERINGH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1940, bestimmt. Die von den Vff. erhaltenen Resultate, bezüglich deren tabellarischer Zusammenstellung auf das Original verwiesen sei, schliefsen sich den früher mit Phenylhydrazin u. Kaliumdisulfit erhaltenen an und bestätigen die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der cyklischen Verbb. Die Trimethylenderivate bilden jedoch (wie auch z. B. in optischer Beziehung) eine Ausnahme; ihre Reaktionsgeschwindigkeit ist geringer als diejenige analoger nichtcyklischer Verbindungen.

Die von PETRENKO-KRITSCHENKO auf die BAEYERsche Spannungstheorie gegründeten Vorstellungen über den *Einflufs* des *Winkelvalenzverhältnisses* bei den C-Atomen auf die *Reaktionsneigung der organischen Verbb.* führt zu dem Schlusse, dafs die Reaktionsneigung beim Übergang vom Vierring zum Fünf-, Sechs- und Siebenring immer kleiner werden mufs. Die Messungen mit Phenylhydrazin bestätigen auch diese Folgerung; die Messungen mit Hydroxylamin u. Kaliumdisulfit

bestätigen sie für den Fünf- und Siebenring; das Hexamethylenketon aber besitzt eine intensive Reaktionsneigung und zeigt ein unerwartetes Maximum; dieses annormale Verhalten des Hexamethylenketons hat sich aber auch bei anderen Tatsachen offenbart und kommt deswegen als Argument gegen die Regel nicht in Betracht.

In Übereinstimmung mit den theoretischen Vorstellungen ist auch, dafs Adipinketon, Hexamethylenketon, Suberon eine kleinere Reaktionsgeschwindigkeit haben als Aceton, weil der Valenzwinkel im Ringe bei ihnen gröfser als normal (109°28') ist, dafs dagegen Äthylcyklobutylketon eine gröfsere Reaktionsgeschwindigkeit zeigt als Äthylisopropylketon, weil der Valenzwinkel im Tetramethylenring kleiner als normal ist. Des weiteren bestätigen die Messungen der Vff. den Satz, dafs die aromatischen Ketone weniger rasch reagieren als die entsprechenden Ketone mit offener Kette.

Die Vff. untersuchten ferner die *Geschwindigkeit der Rk. zwischen Hydroxylamin und Ketosäureestern.* Das unverändert gebliebene Hydroxylamin wurde hier durch Titration mit $^1/_{100}$-n. H_2SO_4 unter Verwendung von p-Nitrophenol als Indikator bestimmt. Es ergab sich, dafs beim Ersatz einer Methylgruppe durch Carboxäthyl die Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigt wird; je weiter das Carboxäthyl von der CO-Gruppe entfernt ist, desto niedriger wird die Reaktionsgeschwindigkeit beim Ersatz von CH_3 durch $CO_2 \cdot C_2H_5$. Eintritt von substituierenden Alkylgruppen in die Kohlenstoffketten bewirkt beträchtliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, Ringschlufs bewirkt auch hier Erhöhung derselben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1452—60. 21/4. [28/3.] Odessa. Univ.) PRAGER.

H. Bucherer und **André Grolée**, *Über Ketoncyanhydrine.* Nach dem DRP. Nr. 85230 werden Cyanhydrine durch Einw. von KCN auf die Disulfitverbb. von Aldehyden (Benzaldehyd) erhalten. Dieses Verf. haben die Vff. (DRP. Nr. 141509) auf Ketone und ketonhaltige Gemische übertragen. Es gelingt auf diesem Wege, in wss. Lsg. *Oxynitrile* in guter Ausbeute und reinem Zustande zu erhalten, was bei den bisherigen Methoden nicht der Fall war (vgl. dazu URECH, LIEBIGs Ann. **88**. 255). — 1 Mol.-Gew. *Aceton* wurde mit 1 Mol.-Gew. konz. $NaHSO_3$-Lsg. geschüttelt und zu dem erkalteten Gemisch allmählich eine gesättigte, wss. äquimolekulare KCN-Lsg. hinzugegeben. Das sich abscheidende Öl wurde von der wss. Lsg. getrennt, diese mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. mit dem Öl vereinigt und durch Schütteln mit $NaHSO_3$-Lsg. vom Aceton befreit. Die Ausbeute an Acetoncyanhydrin betrug 96%. Beim Trocknen des vom Ä. befreiten Cyanhydrins mit $CaCl_2$ schieden sich in geringer Menge glänzende Prismen, wahrscheinlich der $CaCl_2$-Verb. des Diacetoncyanhydrins (URECH, l. c.), ab. Das von diesem abfiltrierte *Acetoncyanhydrin*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CN$, stellte ein rötlichgelbes, schweres Öl dar, das in organischen Lösungsmitteln und in W. ll. war. — Nach dem gleichen Verf. wurde aus Acetessigester das *Acetessigestercyanhydrin*, $C_7H_{11}O_3N$ (DEMARÇAY, Bull. Soc. Chim. Paris **17**. 120; MORRIS, J. Chem. Soc. London **37**. 6; SCHILLER-WECHSLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1038), in 97% Ausbeute erhalten. Es ist ein rötlichgelbes, schweres Öl, das in Ä., Bzl., Lg. ll., in W. unl. ist und keinen HCN-Geruch besitzt. Auch ist es keineswegs so zersetzlich, wie SCHILLER-WECHSLER angibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1224—27. 21/4. [20/2.] Dresden. Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik der techn. Hochschule.) SCHMIDT.

S. Bondi und **Ernst Müller**, *Synthese der Glykocholsäure und Taurocholsäure.* Vff. stellten das Azid der Cholalsäure dar und führten dieses mit Glykokoll in Glykocholsäure, mit Taurin in Taurocholsäure über. Die Cholalsäure enthält nur ein Carboxyl, da ihr Ester bei der Einw. von Hydrazinhydrat nur ein wohl-

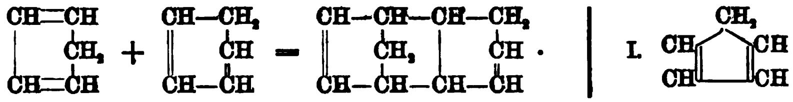
charakterisiertes *Monohydrazid*, $C_{23}H_{39}O_3CO\cdot NHNH_2$, liefert. Durch Einw. von HNO_2 geht dasselbe in das *Cholalazid*, $C_{23}H_{39}O_3CON_3$, über. Dies vereinigt sich in alkal. Lsg. unter Abspaltung von NaN_3 mit Glykokoll, bezw. Taurin zu glykocholsaurem, bezw. taurocholsaurem Na, aus welchen durch HCl die Glyko- und Taurocholsäure abgeschieden werden. Sie sind mit den im Organismus vorkommenden identisch.

Darstellung von Cholalsäure. 5 kg Rindergalle wird mit 1 kg 30%ig. NaOH 30 Stdn. gekocht, 5 l k. W., dann konz. HCl zugefügt, bis kein Nd. mehr ausfällt. Die mit k. W. gewaschene, abgepreßte M. der Cholalsäure wird auf dem Wasserbad erhitzt; die geschmolzene, dann erstarrte M. wird pulverisiert, in 4 l verd. Ammoniakwasser gel., mit $BaCl_2$-Lsg. versetzt und 1 l gewöhnlicher A. zugesetzt. Aus der Lsg. des Ba-Salzes der Cholsäure fällt bei Zusatz von HCl die Cholalsäure fast farblos kristallinisch aus. Wird aus h. absol. A. umkristallisiert. F. 194°. Bei nochmaligem 4-stdg. Kochen des Prod. mit 10%ig. NaOH erhält man aus der k. Fl. mit HCl reine, farblose, kristallinische Cholalsäure, F. 198°. — *Cholalsäureäthylester*, $C_{23}H_{39}O_3COOC_2H_5$. 20 g Cholalsäure (F. 194°) werden mit 150 ccm A. übergossen und ein Strom trockener HCl eingeleitet; nach 15 Minuten ist alles gel. Es wird auf dem Wasserbad kurz aufgekocht, mit 300 ccm k. A. versetzt und in die Fl. 2 l stark verd. Sodalsg. gegossen. Nach einigen Stunden scheidet der Ester in Nadeln ab. Ausbeute 93,5% der Theorie. F. 162°. In A. und Chlf. bei Zimmertemperatur l. In der Hitze ll. in Eg., Bzl., CCl_4. Heißer Ä., Lg., CS_2 nehmen nur wenig auf. — *Cholalsäurehydrazid*, $C_{23}H_{39}O_3CO\cdot NHNH_2$. 18 g Cholalsäureester (F. 162°) werden mit 4 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad erwärmt, bis zur Lsg. absol. A. zugegeben. Nach zweitägigem Erhitzen erstarrt die M., das kristallinische Prod. wird mit A. gewaschen; aus h. W. umkristallisiert, scheidet sich als farblose Nadeln aus, die beim Trocknen im Exsikkator verwittern. F. 188—189°. Kristallisiert in farblosen, glänzenden, Kristallalkohol oder Kristallwasser enthaltenden Prismen, die beim völligen Trocknen zu einem weißen Pulver zerfallen. L. in h. Bzl., Ä., Essigester, CCl_4, CS_2, unl. in k. W., swl. in h. W., ll. in A. — Ammoniakalische Ag-Lsg. wird in der Kälte, FEHLINGsche Lsg. in der Wärme reduziert. Die Lsg. in sehr verd. HCl gibt mit Benzaldehyd einen farblosen, kristallinischen Nd. von *Cholalbenzalhydrazin*, $C_{23}H_{39}O_3CO\cdot NHN:CHC_6H_5$. — *Cholalsäureazid*, $C_{23}H_{39}O_3CO\cdot N_3$. 4,3 g Cholalsäurehydrazid werden in 100 ccm W. und 10 ccm n. HCl gel. und zu der eisgekühlten Fl. 10 ccm n. $NaNO_2$-Lsg. zugetropft. Der erhaltene Nd. bildet ein staubfeines, weißes Pulver von undeutlich kristallinen Eigenschaften. Zers. 73°; unl. in W., wl. in Ä., Lg., ll. in A. Chlf. wird durch verd. Alkali n. verseift.

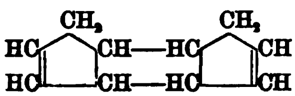
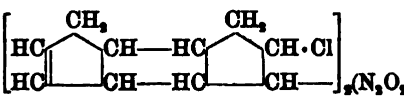
Glykocholsäure aus Cholalazid und Glykokoll, $C_{23}H_{39}O_3CO\cdot NHCH_2COOH$. 4,3 g Cholalsäurehydrazid werden in Azid umgewandelt, das Prod. unter Schütteln in 100 ccm wss. Fl., die 0,9 g Glykokoll und 10 ccm n. NaOH enthält, eingetragen, weitere 11 ccm n. NaOH hinzugefügt und die k. Fl. mit 23 ccm n. HCl versetzt. Beim Umkristallisieren der ausgeschiedenen M. (teils teigig, teils in kleinen Prismen) aus h. W. bleibt (wie bei der natürlichen Glykocholsäure) ein öliger Rest ungel. zurück. Das Prod. erweicht bei 133°, schm. bei 152°. Scheidet sich aus der wss. Lsg. in haarfeinen, dünnen, aus der alkoh. Lsg. durch Zusatz von Ä. in kurzen, dickeren Prismen aus. — *Taurocholsäure aus Cholalazid und Taurin*, $C_{23}H_{39}O_3CO\cdot NHCH_2CH_2SO_3H$. In eine Lsg. von 1,4 g Taurin in 15 ccm n. NaOH wird das feuchte Azid (aus 4,3 g Cholalsäurehydrazid) bei stets alkal. Rk. eingetragen. Die Lsg. wird 3 Minuten auf 35—40° erhitzt, abgekühlt u. mit 25 ccm n. HCl versetzt. Die Taurocholsäure fällt als gallertige M. aus, sie wird mit absol. A. ausgezogen, mit Ä. gefällt. Ausbeute 81,5% der Theorie. Weißes Pulver. Bei 100° Gelb- bis Braunfärbung (wie bei der natürlichen Taurocholsäure), sintert bei 140°, gegen

160° zers.; schm. bei 180° zu einer braunen Fl. L. in A., Essigester, W., unl. in Bzl., Chlf., Ä., Lg. — Synthetische Taurocholsäure, 10 Stdn. mit 10%ig. NaOH erhitzt, lieferte bei Zusatz von HCl die Cholalsäure (F. 198°). (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 499—506. 25/4. [26/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

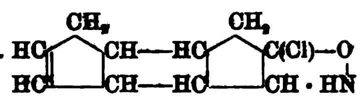
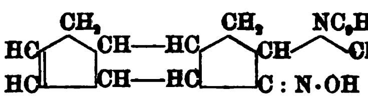
Heinrich Wieland, *Untersuchungen über Dicyklopentadiën* (*I. Mitteilung*). KRAEMER und SPILKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 558; C. **96**. I. 844) haben angenommen, dafs beim *Übergang des Cyklopentadiëns* (I.) *in das Dicyklopentadiën* ein tricyklischer Komplex II. entsteht; da nun aber in dem KW-stoff I. ein System konjugierter Doppelbindungen vorliegt, waren noch andere Möglichkeiten ins Auge zu fassen, z. B. die der Dipentenbildung aus Isopren entsprechende Polymerisation:



Durch die in Gemeinschaft mit **H. Stenzl** ausgeführten Verss. des Vfs. ist jedoch bisher kein entscheidendes Resultat zu erzielen gewesen. — Bei dem Abbau durch Oxydation ergaben sich im wesentlichen braune, zu näherer Unters. ungeeignete Stoffe, doch konnte hierbei das Vorhandensein zweier Doppelbindungen (vergl. KRAEMER, SPILKER, sowie EIJKMANN, Chemisch Weekblad **1**. 7; C. **1903**. II. 989) nochmals bestätigt werden. — Bessere Erfolge wurden bei eingehender Unters. des *Nitrosochloridderivats* erhalten. Diese schon bekannte Substanz ist ein *Dicyklopentadiënbisnitrosochlorid* (III.; Vf. behält bis auf weiteres die alte Formel des

II.  III. 

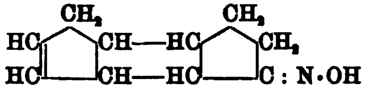
KW-stoffes bei; die Verteilung von NO und Cl ist willkürlich vorgenommen); man erhält sie zu 95% der Theorie, wenn man 20 g Dicyklopentadiën und 20 g Amylnitrit in 20 ccm Eg. + 20 ccm A. l. und unter starker Kühlung 50 ccm 15%ig. alkoh. HCl zutropft. — Durch alkoh. Kali wird die Verb. kaum verändert; Diäthylanilin führt sie bei 140° in *Dicyklopentadiënmononitrosochlorid* (Tafeln aus wenig A.; F. 160° unter Zers.; wl. in Lg., kaum l. in W., sonst ll.) über. Da diese Verb. in Alkalien unl. ist, keine Färbung besitzt und bei der Reduktion unter Chlorverlust in ein alkalil., echtes Oxim übergeht, so erteilen ihr Vff. die Formel IV. eines *Isooximderivats*. — Mit Chinolin liefert das Mononitrosochlorid das Chinoliniumchlorid V.; Nadeln, die sich nach voraufgehender Bräunung bei 270° zers. — Das

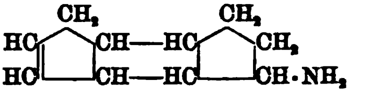
IV.  V. 

gleiche Salz bildete sich beim Erwärmen des Bisnitrosochlorids mit Chinolin auf 110°; in der Mutterlauge fanden sich 10—20% Mononitrosochlorid. — Auf demselben Wege wurde auch ein analoges *Pyridiniumchlorid* gewonnen, das bei 218° unter Zers. schm. — Pt-Salz. Orange, sternförmig gruppierte Nadeln aus W.; schwärzt sich bei 205°. — Kocht man das in Methylalkohol gel. Mononitrosochlorid 1 Stde. mit Zinkstaub + Eg. und dest. das Prod. mit Wasserdampf, so bleibt eine halogenfreie, bei 148° schm., kugelförmig kristallisierende Substanz zurück, während ein im Vakuum zu fraktionierendes Gemisch übergeht. Letzteres liefert hierbei zunächst kleine Mengen eines wohlriechenden Öles (Kp_{16}. 120°), dann in der Fraktion

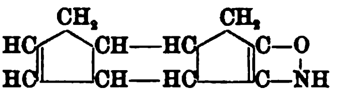
150—160° das *Oxim* (VI.) *des Ketodihydrocyklopentadiëns.* Fächerförmige Kristalle aus wenig Lg.; F. 88°; zll. in W., sonst sll.; beim Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 entsteht ein angenehm nitrilartig riechendes Öl, vielleicht infolge einer Ringaufspaltung, welche der B. des Kampfolennitrils aus Kampferoxim entsprechen würde.

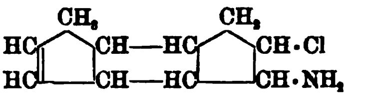
Bei der Reduktion des Nitrosochlorids mit Zinkstaub + Eg. erhält man neben dem Oxim eine auffallend kampferähnlich riechende Base, das *Aminodihydrodicyklopentadiën* (VII.). — Chlorhydrat. Prismen aus alkoh. HCl + Ä.; F. 198° unter

VI. 

VII. 

Rotfärbung; sll. in W. und A.; Geschmack bitter-zusammenziehend. — Pikrat, $C_{16}H_{19}O_7N_4$. Gelbe, verfilzte Nadeln aus W.; F. 193° unter Schwärzung. — Das Pt-Salz ist in W. zl. und wenig charakteristisch. — Die gleiche Base ist leichter erhältlich durch Reduktion des *Isooxims des Ketodicyklopentadiëns* (VIII.) mit Zinkstaub + wenig HCl. Dieses Isooxim fällt in weißen Flocken aus, wenn man das Mononitrosochlorid kurze Zeit mit einem kleinen Überschuß alkoh. Kalis erwärmt, dann im Vakuum auf $^1/_3$ einengt und mit W. vermischt. F. 205° unter Zers.; unl. in Alkalien; ll. in organischen Solvenzien. — Behufs Umwandlung in *Aminochlordihydrodicyklopentadiën* (IX.) kocht man das Bisnitrosochlorid 2—3 Stdn. in Eg.-

VIII. 

IX. 

Suspension mit Zinkgranalien und alkoh. HCl; beim partiellen Neutralisieren mit NaOH fällt dann ein brauner, amorpher Körper aus; Ä. entzieht dem Filtrat gleichzeitig entstandene, nicht basische Stoffe, und Übersättigen mit NaOH ergibt nunmehr die gesuchte Base. Letztere ist ölig und besitzt einen durchdringenden, widerwärtigen, zugleich fischartigen und modrigen Geruch; salpetrige S. wandelt sie in einen chlorhaltigen, flüchtigen, penetrant terpenartig riechenden Körper — wohl den entsprechenden Alkohol — um. Die Salze der Base kristallisieren hervorragend gut. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}NCl_2$. Dicke Tafeln aus A., die teils zu sechsseitigen Pyramiden, teils zu Würfeln ausgebildet sind; F. 260° unter Schwärzung. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{14}NCl)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbbraune, zu Sternen gruppierte Nadeln; F. 205° unter Zers. — Pikrat, $C_{16}H_{18}O_7N_4Cl$. Grüngelbe Nadeln aus W.; zers. sich bei 228° nach voraufgehender Bräunung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1492—99. 21/4. [26/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Stelzner.

E. Wedekind, *Die Geschwindigkeit der Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen.* Kürzlich hat der Vf. mit Fröhlich gezeigt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3438; C. **1905**. II. 1529), daß gewisse optisch-aktive Ammoniumsalze in Lsg. von Chlf. ihre Drehung verlieren und inaktiv werden. Die Geschwindigkeit dieser Autoracemisierung ist abhängig von der Natur des Kations wie des Anions. Sie geht nur bei Haloidsalzen vor sich, und zwar am raschesten bei den Jodiden. Ihre Ursache ist wahrscheinlich eine Spaltung nach dem Schema:

$$(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)NJ \rightleftharpoons (R_1)(R_2)(R_3)N + R_4J.$$

Das *Allyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid* besitzt zwar bei Zimmertemperatur nach der mikroskopischen Mol.-Gew.-Bestimmungsmethode das n. Mol.-Gew., doch würde ein sehr kleiner Betrag der Spaltung hinreichen, die Wiedervereinigung des racemischen Salzes zu veranlassen. Dann muß der Vorgang der Autoracemisierung

eine Rk. erster Ordnung sein. Dies wurde auch für das *Propyl-benzyl-phenylmethylammoniumjodid* bei 25° festgestellt. Die Änderung der Drehung wurde in einem Polarisationsapp. verfolgt, der durch ständige Umspülung mit Thermostatenwasser auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Der absolute Wert der Geschwindigkeitskonstante ist etwa derselbe wie der der Zuckerinversion; die Anfangsdrehung geht bei der benutzten Konzentration in etwa 4 Stunden auf den halben Wert zurück. Das entsprechende *Isobutyl*salz verliert seine Drehung etwa 5 Mal so rasch. Alkoh. Lsgg. sind optisch beständig; Sonnenlicht beschleunigt die Autoracemisierung. Die Geschwindigkeitskonstante der Rk. mufs die Gleiche sein, ob man vom Rechts- oder vom Linkssalz ausgeht. (Z. f. Elektroch. **12**. 330—33. 27/4. [22/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

O. Kühling und **O. Kaselitz**, *Über Kondensationsprodukte N-substituierter o-Diamine mit Alloxan und dessen Derivaten.* Durch Kondensation von o-Amino-m-tolyl-p-tolylamin, $(CH_3)(NH_2)C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, mit Alloxan, bezw. Dimethylalloxan hat KÜHLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 540) in alkoh. Lsg. die Verb. I., in alkoh.-salzsaurer Lsg. die Verb. II. erhalten. Die Formeln, welche sich bisher

$$\text{I. } C_7H_7\cdot NH\cdot C_7H_6\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO, \text{ bzw. } C_7H_7\cdot NH\cdot C_7H_6\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO.$$

$$\text{II. } CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot N(C_7H_7)\cdot C_7H_6\cdot N : C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO, \text{ bezw.}$$

$$CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}>C(OH)\cdot N(C_7H_7)\cdot C_7H_6\cdot N : C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO.$$

nur auf die Analysen stützten, haben die Vff. jetzt durch das Verhalten des Alloxanyl-o-amino-m-tolyl-p-tolylamins (I.) gegen konz. H_2SO_4 u. gegen Alkalien bestätigt. Während diese Verb. gegen konz. H_2SO_4, sowie überhaupt gegen starke Mineralsäure sehr beständig ist, wird sie von Alkalien leicht verändert, u. zwar entsteht bei sehr gelinder Einw. des Alkalis zunächst ein Derivat der Alloxansäure, $C_7H_7\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N : C(COOH)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, bei weiterer Behandlung mit Alkalien unter Abspaltung von CO_2 und NH_3 die α-p-Tolyl-β-keto-α,β-dihydro-m-methylchinoxalincarbonsäure (III.). — Phenyl-o-phenylendiamin, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$, o-Aminodi-p-tolylamin, $CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, u. Methyl-o-phenylendiamin, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$ (je 1 Mol.) geben mit 1 Mol. Alloxan die der Formel I. entsprechenden Verbb. und mit Alkalien die analogen, für das Kondensationsprod. des o-Amino-m-tolyl-p-tolylamins beschriebenen Rkk. — Die durch gelinde Alkaliwrkg. erhaltenen Alloxansäurederivate bilden leicht unter Wasserabspaltung die primären Kondensationsprodd. zurück und zum Teil neben diesen Chinoxalinderivaten von der Zus. IV. — Die Ketodihydrochinoxalincarbonsäuren (III.) gehen beim Erhitzen in Ketodihydrochinoxaline (V.) über. — Bei kurzem Kochen der ätzalkal. Lsgg.

$$\text{III. } CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=\!=\!=C\cdot COOH}{N(C_7H_7)\cdot CO} \qquad \text{IV. } R''<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=\!=C\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}{NR'\cdot CO} \qquad \text{V. } R''<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=\!=CH}{NR'\cdot CO}$$

spalten die Kondensationsprodd. mit Ausnahme desjenigen des Methyl-o-phenylendiamins leicht die basische Komponente ab. — Verbb. mit Dimethylalloxan u. mit 2 Mol. der Ureïde wurden nur die oben erwähnten erhalten. Von den neuerdings untersuchten Basen reagierte nur das Methyl-o-phenylendiamin mit Methyl- und Dimethylalloxan unter B. des Methylamids der N-Methylketodihydrochinoxalincarbonsäure.

Das aus molekularen Mengen Phenyl-o-phenylendiamin und Alloxan in absol.-

alkoh. Lsg. dargestellte *Alloxanylphenyl-o-phenylendiamin*, $C_{16}H_{12}O_3N_4$, kristallisiert aus Eg. in gelben, bei 232° schm. Nädelchen; ll. in h. Eg.; wl. in h. Aceton, Chlf. und A.; swl. in Bzl. und k. W., unl. in Ä. und Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist kirschrot, die in HCl und HNO_3 gelbrot gefärbt. — Die Alloxanylverb. gibt beim Schütteln mit stark verdünnter NaOH die *Phenylamino-o-phenyliminoalloxansäure*, $C_{16}H_{14}N_4O_4$; vierseitige Blättchen, aus Aceton durch Lg. gefällt; schm. teilweise bei 170°, erstarrt bei weiterem Erhitzen und schm. vollständig bei 228°; ll. in Eg., A., Aceton, Chlf., Ä. und Bzl.; unl. in k. W. und Lg. Beim Stehen über H_2SO_4 geht es teilweise in die Alloxanylverb. $C_{16}H_{12}O_3N_4$ über. — Die durch Kochen der Alloxanylverb. mit überschüssiger Na_2CO_3-Lsg. erhaltene *α-Phenyl-β-keto-α,β-dihydrochinoxalin-γ-carbonsäure*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$, wird aus A. in unregelmäßigen, bei 177° schm. Blättchen gewonnen; ll. in A., Aceton und Chlf., schwerer in Bzl. u. h. W., unl. in Ä. und Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rotgelb, die in HCl und HNO_3 gelb gefärbt. — $Ba(C_{15}H_9O_3N_2)_2 + 3H_2O$. Gelbliche Nadeln. — Beim Erhitzen über ihren F. geht die S. in das *α-Phenyl-β-keto-α,β-dihydrochinoxalin*, $C_{14}H_{10}ON_2$, über; hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 167°; ll. in A., Eg., Aceton, Chlf., Bzl. und Ä.; wl. in W., unl. in Lg. Die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Verd. zunächst rot, dann gelb; die Lsgg. in HCl und HNO_3 sind gelbrot gefärbt.

Das aus o-Aminodi-p-tolylamin und Alloxan in absol.-alkoh. Lsg. dargestellte *Alloxanyl-o-aminodi-p-tolylamin*, $C_{18}H_{16}O_3N_4$. kristallisiert aus Eg. in gelben, beiderseits abgestumpften Nadeln vom F. 244°; ll. in h. Eg., schwerer in h. A., Aceton, Chlf. und Bzl., unl. in k. W., Ä. und Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist kirschrot, die in HCl u. HNO_3 rotgelb gefärbt. — Die *p-Tolylamino-m-tolyliminoalloxansäure*, $C_{18}H_{18}O_4N_4$, bildet gelbe Flocken; schm. teilweise bei 190°, erstarrt dann wieder und schm. von neuem bei 240°. Sie geht beim Trocknen über H_2SO_4 größtenteils, beim Erhitzen auf 110° quantitativ in die Alloxanylverb. über. — Die aus der Alloxanylverb. erhaltene *α,p-Tolyl-β-keto-α,β-dihydro-p-methylchinoxalin-γ-carbonsäure*, $C_{17}H_{14}O_3N_2$, scheidet sich aus verd. A. in sechsseitigen, bei 194° schm. Blättchen, aus Benzollsg. in Nadeln aus; ll. in A., Aceton, Eg. u. Chlf., etwas schwerer in Bzl., wl. in W., unl. in Ä. und Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rotgelb, die in HCl und HNO_3 gelb gefärbt. Die mit NaOH neutralisierte Lsg. gibt mit Ag-, Hg- und Pb-Salzen amorphe Ndd. — $Ba(C_{17}H_{13}O_3N_2)_2 + 4^1/_2H_2O$. Hellgelbe, in h. W. l. Nadeln. — $Zn(C_{17}H_{13}O_3N_2)_2 + 2H_2O$. Gelbe, in h. W. l. Nadeln. — Das *α-p-Tolyl-β-keto-α,β-dihydro-p-methylchinoxalin*, $C_{16}H_{14}ON_2$, kristallisiert aus verd. A. in schwach gelben Nadeln vom F. 170—171°; sublimiert in Nadeln; ll. in A., Aceton, Bzl., Chlf., Eg. und Ä., wl. in W., unl. in Lg., l. in H_2SO_4 mit brauner Farbe, die beim Verd. durch Rot in Gelb übergeht.

Die aus dem Alloxanyl-o-amino-m-tolyl-p-tolylamin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 542) dargestellte *p-Tolylamino-p-tolyliminoalloxansäure*, $C_{18}H_{18}O_4N_4 + H_2O$, wurde aus Aceton durch Lg. in hellgelben Blättchen abgeschieden; schm. bei 180° teilweise, erstarrt dann und schm. bei 248° von neuem; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Lg. und k. W. — Die *α-p-Tolyl-β-keto-α,β-dihydro-m-methylchinoxalin-γ-carbonsäure*, $C_{17}H_{14}O_3N_2$, kristallisiert aus verd. A. in vierseitigen Blättchen; F. 193°; ll. in A., Chlf., Eg., schwerer in Bzl., wl. in h. W., unl. in k. W., Ä. und Lg., l. in konz. Mineralsäuren. — $Ba(C_{17}H_{13}O_3N_2) + 1^1/_2H_2O$. Gelbliche, zu Warzen vereinigte Nadeln. — *α-p-Tolyl-β-keto-α,β-dihydro-m-methylchinoxalin*, $C_{16}H_{14}ON_2$. Schwach gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 173°; ll. in A., Aceton, Chlf., Bzl., Ä. u. Eg., wl. in W., unl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe, die beim Verd. durch Rot in Gelb übergeht; l. in HCl u. HNO_3 mit gelber Farbe.

Das aus N-Methyl-o-phenylendiamin (o-Aminomethylanilin) erhaltene *Alloxanylmethyl-o-phenylendiamin*, $C_{11}H_{10}O_3N_4 + 2H_2O$, wird aus Eg. in gelben, abgestumpften Nädelchen vom F. 224° ausgeschieden; unl. in W., Ä., Lg., wl. in A., Aceton und

Bzl., ll. in h. Eg.; l. in H_2SO_4 mit kirschroter, in HCl und HNO_3 mit gelbroter Farbe. — $(C_{11}H_{10}O_3N_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 8H_2O$. Gelbe Nadeln. — Beim Kochen der Alloxanylverb. mit Acetanhydrid und Acetylchlorid entsteht die *Acetylverb.* der entsprechenden Alloxansäure (s. folgende Verb.), $CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N : C(COOH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$; Nadeln aus Aceton-Lg.; zers. sich zwischen 265 und 270°; ll. in A., Aceton, Eg., wl. in Bzl., unl. in Lg. — Die aus der Alloxanylverb. gewonnene *Methylaminophenyliminoalloxansäure*, $C_{11}H_{12}O_4N_4$, wird aus Acetonlsg. in Nadeln erhalten, färbt sich bei 110° gelb, schm. bei 224°; l. in w. W., A., Ä., Aceton, Bzl. und Essigsäure; unl. in Lg., l. in konz. Mineralsäuren mit roter Farbe. — *α-Methyl-β-keto-α,β-dihydrochinoxalin-γ-carbonsäure*, $C_{10}H_8O_3N_2$. Gelbe Nadeln aus Aceton-Lg.; F. 174°; ll. in A., Bzl., Aceton, Eg. und Chlf., schwerer in W., unl. in Lg., l. in H_2SO_4 mit rotgelber, in HCl und HNO_3 mit gelber Farbe. — $Ba(C_{10}H_7O_3N_2) + 1^1/_2H_2O$. Warzenförmig angeordnete Nadeln. — *α-Methyl-β-keto-α,β-dihydrochinoxalin*, $C_9H_8ON_2$. Gelbliche Nadeln aus verd. Aceton; F. 122°; ll. in A., Aceton, Ä., Bzl., Chlf. u. Eg., wl. in h. W., unl. in Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelbgrün, die in HCl und HNO_3 gelb gefärbt. — Methyl-o-phenylendiamin (1,2 bezw. 3 g) und Methylalloxan (1,7 g) oder Dimethylalloxan (5 g) geben in absolut alkoh. Lsg. das *Methylamid* der eben beschriebenen *Methylketodihydrochinoxalincarbonsäure*, $C_{10}H_7O_2N_2 \cdot NH \cdot CH_3$; gelbe Nadeln aus verd. A., F. 166°, ll. in Aceton, A., Chlf. u. Eg., wl. in Bzl., unl. in Ä. u. Lg., l. in H_2SO_4 mit kirschroter Farbe. Beim Kochen des Methylamids mit KOH entsteht die entsprechende Carbonsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1314—26. 21/4. [24/3.] Berlin. Techn. Inst. der Univ.)

Schmidt.

Heinrich Wieland und **Stephan Gambarjan**, *Die Oxydation des Diphenylamins.* Bei der *Einw. von Stickstoffdioxyd auf aliphatische Alkylmagnesiumsalze* bilden sich *β,β*-Dialkylhydroxylamine (Wieland, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2315; C. **1903**. II. 423); aus *Phenylmagnesiumbromid* und NO_2 entstanden dagegen unter Reduktion des Dioxyds zu Stickstoff *Diphenylamin* und intensiv gefärbte, nicht näher charakterisierte Stoffe. — *Nitrosobenzol* addiert NO_2 zu einer hellgelben kristallinischen Substanz, die bei der Zerlegung mit W. das Nitrosoderivat regeneriert und wahrscheinlich ein *Oxoniumsalz* der Formel, $C_6H_5 \cdot N : O(Br) \cdot Mg \cdot C_6H_5$, ist. — Das von den Vff. gesuchte *β,β-Diphenylhydroxylamin*, $(C_6H_5)_2N \cdot OH$, hatte jedoch inzwischen noch an Interesse gewonnen, da es auf Grund der Baeyerschen Theorie über die Färbung organ. Verbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 569; C. **1905**. I. 821) den Azoniumtypus $(C_6H_5)_2N$~~ repräsentierte, von welchem gewisse Analogien mit den vom Triphenylcarbinol abgeleiteten Carboniumverbb. $(C_6H_5)_3C$~~ zu erwarten waren. Vff. versuchten deshalb, die Base durch *Oxydation von Diphenylamin* zu erhalten; die Rk. führte jedoch sowohl beim Schütteln der Benzollsg. mit PbO_2, als auch beim Eintropfen einer 3%ig. Lsg. von $KMnO_4$ in die Acetonlsg. der Base lediglich zu dem von Chattaway und Ingle (J. Chem. Soc. London **67**. 1090; C. **96**. I. 251) aus Diphenylaminnatrium + Jod bereits erhaltenen *Tetraphenylhydrazin*, $(C_6H_5)_2N \cdot N(C_6H_5)_2$. — Dieses Hydrazin ist der Träger jener intensiven Farbenerscheinungen, die in der qualitativen Analyse für den *Nachweis von Salpeter- und salpetriger Säure mit Diphenylamin + konz. Schwefelsäure* dienen. — Mit konz. H_2SO_4 färbt sich die reine Base im ersten Moment violett, dann sofort tiefblau; mit konz. HCl erhält man ebenfalls eine intensiv blaue, mit Eg. dagegen bei kurzem Erwärmen eine grüne, dann rotviolette Fl. Diese Farbenerscheinungen sind auf eine vorangehende Spaltung des Tetraphenylhydroxylaminmoleküls zurückzuführen, bei welcher neben Diphenylamin Umwandsprodd. des *β,β*-Diphenylhydroxylamins eine Rolle spielen. Einen Einblick in die Natur dieser Derivate gewährt die Beobachtung, daſs eine äther. Tetraphenylhydrazinlsg. von äther. HCl zwar im ersten Augenblick intensiv dunkelgrün gefärbt wird, daſs die Fl. sich aber rasch wieder

nahezu entfärbt, während Diphenylaminchlorhydrat ausfällt und die Base gelöst bleibt, die höchstwahrscheinlich *p-Chlordiphenylamin*, $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_5$, ist, entstanden durch Isomerisation des zunächst sich bildenden gefärbten Diphenylstickstoffchlorids, $(C_6H_5)_2N \cdot Cl$. — Die Einw. von Brom auf eine äther. Tetraphenylhydrazinlsg. nimmt anscheinend einen ganz entsprechenden Verlauf: zunächst B. eines tiefgrünen Stickstoffbromids, dann unter Umschlag der Nuance nach hellgelb Umlagerung in ein farbloses Diphenylaminderivat. — Werden im Tetraphenylhydrazin die p-Stellungen der C_6H_5-Reste durch Methyl substituiert, d. h. wendet man an Stelle des Phenylderivates das *Tetra-p-tolylhydrazin*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, an, so treten die Farbenrkk. mit SS. noch prägnanter auf. Diese Base wird schon in der Kälte durch Eg. unter Rotfärbung teilweise gespalten, und mit äther. HCl bildet sich eine tief rotviolette Fl., deren Färbung nur langsam unter Abscheidung von salzsaurem *Di-p-tolylamin* verblafst. Die farbgebende Substanz konnte hier in Form ihres $SnCl_4$-Doppelsalzes (dunkelrote Kristalle) isoliert werden, war aber nicht zur Analyse zu bringen, da sie durch W. momentan zers. wird.

Das Auftreten von Färbungen ist bei den Tetraarylhydrazinen an die Ggw. starker SS. gebunden; schwächere SS. spalten zwar ebenfalls, aber ohne B. gefärbter Produkte; bei Anwendung von Phenol scheint neben Diphenylamin *Triphenylhydroxylamin*, $(C_6H_5)_2N \cdot O \cdot C_6H_5$, aufzutreten. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eg. lieferte Tetraphenylhydrazin durch eine Addition von H_2 Diphenylamin. — Unter der Einw. von konz. H_2SO_4 erleidet das Tetraphenylhydrazin gleichzeitig eine partielle Umlagerung in *N,N-Diphenylbenzidin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$; mikrokristallinisches Pulver; F. 232—234°; färbt sich in Eg. mit $K_2Cr_2O_7$ tiefblau und mit $FeCl_3$ grüngelb; die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen, sowie beim Zufügen von Nitrit blau. — Das gleiche Benzidinderivat hat KADIERA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3575; C. **1905**. II. 1726) durch Oxydation des Diphenylamins mit h. rauchender H_2SO_4 erhalten; seine Auffassung, dafs es sich hier um eine einfache Aboxydation der beiden p-ständigen H-Atome handelt, dürfte allerdings durch die Annahme zu ersetzen sein, dafs der Weg über das Tetraphenylhydrazin führt. — Vff. hofften, den Mechanismus der Umlagerung aufklären zu können durch Kondensation der beiden möglichen Spaltstücke des Tetraphenylhydrazins: Diphenylamin und *p-Oxydiphenylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, welch letzteres aus primär entstandenem Diphenylhydroxylamin durch Umlagerung hervorgehen sollte. Bei Ausführung der Rk. in konz. H_2SO_4 blieb das Diphenylamin jedoch unverändert und die Oxybase ging in die *p-Oxydiphenylamin-m-sulfosäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$, über, die aus ihren alkal. Lsgg. durch Essigsäure in Schüppchen gefällt wird. F. (nach Umkristallisieren aus W.) 290—291° unter Aufschäumen; sl. in h. W., unl. in organischen Solvenzien; die wss. Lsg. färbt sich mit Oxydationsmitteln intensiv rot und reduziert $AgNO_3$ zu Metall, sowie FEHLINGsche Fl. in der Wärme. — Das p-Oxydiphenylamin ist im Gegensatz zum Diphenylamin schon in verdd. SS. l.; das in Form von Hydroxyl eingeführte Sauerstoffatom hat also basifizierend gewirkt. — Im Gesamtcharakter des Tetraphenylhydrazins zeigt sich eine gewisse Änlichkeit mit dem *Triphenylmethyl*, die hauptsächlich in der ungesättigten Natur beider Moleküle zum Ausdruck kommt; während aber der KW-stoff sowohl Sauerstoff als auch Halogene addiert, ist das Aufnahmevermögen der N-Atome in der Base auf säurebildende Atome und Gruppen beschränkt.

Um zu prüfen, ob sich ähnliche Vorgänge wie bei der Oxydation des Diphenylamins auch bei anderen Basen wiederfinden, haben Vff. das analog konstituierte *Carbazol*, $C_6H_4\langle\overset{NH}{\rule{1em}{0.4pt}}\rangle C_6H_4$, mit PbO_2 u. $KMnO_4$ behandelt; das Imin blieb hierbei aber unverändert. Mit Nitrit färbt sich seine Lsg. in konz. H_2SO_4 grün. — Beim Stickstoff liegen die Verhältnisse bezüglich der Reaktionsfähigkeit gerade umgekehrt

wie beim Kohlenstoff: Die Iminogruppe ist im Diphenylamin stark reaktiv und im Carbazol ziemlich passiv, die Methylengruppe dagegen erweist sich im Fluoren aktiv und im Diphenylmethan träge. — Wie Vff. darlegen, stehen diese Unterschiede durchaus im Einklang mit der THIELEschen Betrachtung der Affinitätswerte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1499—1506. 21/4. [26/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Heinrich Wieland und **Hugo Bauer**, *Über Benznitrosolsäure*. Nach Beobachtungen von WIELAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1445; C. **1905**. I. 1375) spaltet das *Dioxyguanidin* bei der Einw. von Alkalien W. ab und geht in einen Azokörper über:

$$2H_2N\cdot C\lessdot{}^{NH\cdot OH}_{N\cdot OH} - 2H_2O = H_2N\cdot C\lessdot{}^{N=\!=\!=\!=\!=N}_{N\cdot OH\;\;HO\cdot N}\gtrdot C\cdot NH_2.$$

Eine analoge Rk. ist jetzt bei dem *Benzoxyamidoxim* von LEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2126; C. **98**. II. 811) aufgefunden worden; auch hier bildet sich unter dem Einfluſs von Ammoniak oder fixen Alkalien glatt ein unbeständiger Azokörper; im Gegensatz zum weiter oben formulierten *Azodicarbonamidoxim* zerfällt dieser Azokörper jedoch nicht unter N-Entw., sondern er erleidet nach vorübergehender Anlagerung von H_2O an die Stickstoffdoppelbindung eine hydrolytische Spaltung in *Benzamidoxim* und *Benznitrosolsäure:*

$$2C_6H_5\cdot C\lessdot{}^{NH\cdot OH}_{N\cdot OH} \xrightarrow{-2H_2O} C_6H_5\cdot C\lessdot{}^{N=\!=\!=\!=\!=N}_{N\cdot OH\;\;HO\cdot N}\gtrdot C\cdot C_6H_5 \xrightarrow{+H_2O}$$

$$C_6H_5\cdot C\lessdot{}^{NO}_{N\cdot OH} + C_6H_5\cdot C\lessdot{}^{NH_2}_{N\cdot OH}.$$

Die von LEY in Bezug auf das Verhalten seines Oxyamidoxims gegen Alkalien gemachten Angaben sind nur für NH_3 und sehr verd. Alkali richtig; trägt man die Substanz in 20%ig. NaOH ein, so erhält man eine intensiv rote Lsg., deren Nuance sich beim Erwärmen unter N-Entw. in grün verändert; verd. man die Fl., so zeigt sich die von LEY beobachtete, auf B. des Benznitrosolsäuresalzes beruhende Blaufärbung nach kurzem Stehen, bezw. sofort beim Erwärmen. Starkes, die hydrolytische Dissociation eindämmendes Alkali begünstigt mithin die Beständigkeit des Azosalzes. — Die gleichzeitige Oxydation und Reduktion von Hydroxylaminresten: $2\cdot N\overline{H}(OH) = \cdot NO + \cdot NH_2 + H_2O$ entspricht in der Kohlenstoffreihe der Überführung aromatischer Aldehyde in den Alkohol und die Säure von gleicher C-Zahl, während die Wrkg. des NH_3 auf die Azogruppe im Verhalten der C : C-Doppelbindung des Benzalnitroacetophenons gegen das gleiche Reagens (WIELAND, LIEBIGS Ann. **328**. 187; C. **1903**. I. 996) ihr Analogon findet:

$$C_6H_5\cdot HC=C(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5 + H_2O = C_6H_5\cdot CHO + H_2C(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5.$$

Bei der *Darst. des Benzoxyamidoxims* erzielt man mehr als 50% des Ausgangsmaterials, wenn man *Benzaldoxim* nach der Vorschrift von WERNER u. BUSS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2197) mit Chlor behandelt, die Lsg. des entstehenden *Benzhydroximsäurechlorids*, $C_6H_5\cdot C(Cl):N\cdot OH$, im Vakuum eindampft, die Kristalle vom Öl absaugt, mit Hydroxylamin umsetzt u. den beim Einengen hinterbleibenden Rückstand mit wenig W. verreibt. — Zur Gewinnung des Ag-Salzes der *Benznitrosolsäure* werden dann 5 g Oxyamidoxim in Ä. gel. u. mit 8%ig. NH_3 ½ Stde. geschüttelt; aus der verd., auf 0° abgekühlten Lsg. des so erhaltenen NH_4-Salzes fällt $AgNO_3$ das Ag-Salz der Nitrosolsäure in rosenroten Nadeln der Zusammensetzung $C_7H_5O_2N_2Ag + NH_3$. Ausbeute: mehr als 50% der Theorie. Im auffallenden Licht dunkelrote, in der Durchsicht amethystfarbene Kristalle aus stark verd.

Ammoniak; zers. sich im Röhrchen bei 94° unter Abscheidung von Ag, verpufft auf dem Pt-Blech; im Exsikkator 2—3 Wochen haltbar; beim Erhitzen für sich oder durch Kochen mit W. tritt Zerfall in NH_3, Ag, NO_2 und *Benzonitril* ein; das Salz zeigt die LIEBERMANNsche Rk., macht aus HJ Jod frei und diazotiert salzsaure Anilinlsg.; in starkem Ammoniak löst es sich zum blauen NH_4-Salz; beim Alkylieren ergab sich kein positives Resultat. — Das tiefblaue K-Salz und das dunkelbraune Cu-Salz zers. sich bald. — Übersättigt man eine mit Ä. überschichtete Lsg. des NH_4-Salzes mit Essigsäure, so geht die *freie Benznitrosolsäure* mit grüner Farbe in den Ä. über, aber schon beim Verdunsten der Lsg. im Vakuum tritt Zerfall unter Entw. von Stickstoffoxyden ein. — Durch H_2S werden die Lsgg. des NH_4-Salzes rasch entfärbt unter quantitativer B. von *Benzamidoxim*, $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. Letzteres entsteht auch beim Spalten des Benzoxyamidoxims mit NH_3, neben einer höchst unbeständigen *Säure* $C_7H_7O_3N_3$. — Bei der Oxydation der Nitrosolsäure erhält man eine blutrote Fl., in welcher das *NH_4-Salz der Benznitrolsäure*, $C_6H_5 \cdot C(NO_2):N \cdot O(NH_4)$, vorhanden sein dürfte. — Wird zu einer Lsg. von Salzen der Nitrosolsäure nur soviel S. zugegeben, daſs die blaue Färbung eben noch bestehen bleibt, so gewinnt man etwa 60% der Theorie eines *dimolekularen Anhydrids der Benzhydroxamsäure*, welches Vff. als *Dibenzenyloxoazoxim* (I.) auffassen. Federförmige, hellgelbe Tafeln oder Blättchen aus Lg.; F. 130—131° unter Zers.; ll. in A., Bzl., Chlf., schwerer in Ä., Lg.; färbt sich mit $FeCl_3$ langsam rot; durch Kochen mit Alkalien oder SS. tritt Spaltung unter B. von Benzonitril, Benzoesäure u. salpetriger S. ein. Die Reduktion mit Zinkstaub + Eg. ergibt *Dibenzenylazoxim* (II.), F. 108°; unzers. sublimierbar; flüchtig mit Wasserdampf; unl. in SS.

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot C{<}{\scriptstyle O-N \atop N(:O)}{>}C \cdot C_6H_5 \qquad \text{II. } C_6H_5 \cdot C{<}{\scriptstyle O-N \atop N\text{———}}{>}C \cdot C_6H_5$$

und Alkalien. — Bei der Einw. von Jod auf das Ag-Salz der Nitrosolsäure wird das Metall als AgJ herausgespalten; das sich bildende offene Peroxyd verliert aber alsbald 2 Mol. NO u. liefert die theoretische Menge *Diphenylglyoximperoxyd*, dem nur Spuren eines stechend riechenden Öles anhaften:

$$2C_6H_5 \cdot C{<}{\scriptstyle NO \atop N \cdot OAg} + J_2 = 2AgJ + C_6H_5 \cdot C{<}{\scriptstyle NO \quad\; ON \atop N \cdot O \cdot O \cdot N}{>}C \cdot C_6H_5$$

$$C_6H_5 \cdot C{<}{\scriptstyle NO \quad\; ON \atop N \cdot O \cdot O \cdot N}{>}C \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot C{<}{\scriptstyle \overline{} \atop N \cdot O \cdot O \cdot N}{>}C \cdot C_6H_5 + 2NO.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1480—88. 21/4. [26/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

M. Gomberg u. **L. H. Cone**, *Über Triphenylmethyl.* (III. Mitteilung; Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2447; C. **1905**. II. 624.) Da die Frage nach der Konstitution des Triphenylmethyls eng mit dem Problem zusammenhängt, ob hochphenylierte Äthanderivate existenzfähig sind oder nicht, haben Vff. das *Triphenylmethylbromid* mit *Magnesium* behandelt, um das erwartete Derivat dann mit Benzophenon etc. in Rk. zu bringen. Da sie jedoch — abweichend von SCHMIDLIN (S. 1022) — kein aktiviertes, sondern gewöhnliches Mg anwandten, wirkte dieses Metall — ähnlich dem Zn und Ag — lediglich chlorabspaltend: es bildete sich *Triphenylmethyl*, welches hinzutretende Luft in das *Peroxyd*, $(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$, umwandelte. — Verss., aus *β-Benzopinakolin* und $C_6H_5 \cdot MgBr$ das Pentaphenyläthan zu erhalten, schlugen ebenfalls fehl. — Es zeigte sich dann aber, daſs Triphenylmethylchlorid auf Phenylmagnesiumbromid ganz analog wie die Acylchloride, d. h. nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3C \cdot Cl + C_6H_5 \cdot MgCl = (C_6H_5)_4C + MgBrCl$$

reagiert. Die Ausbeute an *Tetraphenylmethan* war allerdings nur klein, immerhin ist das neue Verf. den bisher bekannt gewordenen an Bequemlichkeit erheblich überlegen. — Das ungünstige Ergebnis ist durch die „sterische Hinderung" zu erklären: 3 bereits an einem C-Atom haftende Phenylgruppen verhindern den Eintritt einer vierten. Trennt man jedoch den einzuführenden C_6H_5-Rest von dem Centralkohlenstoffatom durch Dazwischenschieben einer Methylengruppe, so vollzieht sich die gewünschte Kuppelung völlig quantitativ. Aus Benzylmagnesiumchlorid und Triphenylmethylchlorid wurde das gesuchte *asymm. Tetraphenyläthan* ohne Schwierigkeit erhalten:

$$(C_6H_5)_3C \cdot Cl + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + MgCl_2.$$

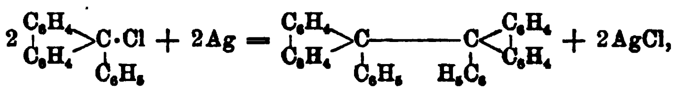
Mit Methyl- und Äthylmagnesiumjodid konnten ganz ebenso die Verbb. *1,1,1-Triphenyläthan* und *-propan* dargestellt werden. — Schwieriger gestaltete sich die Umsetzung des Triphenylmethylchlorids mit dem Mg-Derivat des *Diphenylbrommethans*, $(C_6H_5)_3C \cdot Cl + (C_6H_5)_2CH \cdot MgBr = (C_6H_5)_3C \cdot CH(C_6H_5)_2 + MgBrCl$; doch konnte auch hier schliesslich ein KW-stoff gewonnen werden, der das gesuchte *Pentaphenyläthan* sein dürfte.

Läſst man eine Bzl.-Lsg. des Triphenylmethylchlorids zu einer äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. hinzufliessen, so ruft jeder einfallende Tropfen eine gelbe, wahrscheinlich von Triphenylmethyl herrührende Färbung hervor; das Gemisch wird dann (nach Verdrängung der Luft durch H oder N) einige Stunden erwärmt und hierauf in bekannter Weise zers. Es scheidet sich hierbei ein Gemenge von *Triphenylmethan*, *Triphenylcarbinol*, *Triphenylmethylperoxyd* und *Tetraphenylmethan* ab. Die beiden letztgenannten Körper sind in Ä. unl. und können voneinander mittels w. Bzl. geschieden werden, welches nur den KW-stoff aufnimmt. Ausbeute 5—10%. — *1,1,1,2-Tetraphenyläthan*, aus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl + (C_6H_5)_3C \cdot Cl$; durchsichtige, wahrscheinlich monokline Kristalle aus Ä. + PAe.; F. 144°; wl. in A., Ä.; bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. entstand *Triphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3C \cdot OH$. — *1,1,2-Triphenyl-1-p-chlorphenyläthan*, $(C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ + p-Chlortriphenylmethylchlorid; Kristalle aus A., PAe. oder Ä.; F. 156°. — Das aus *Chlorbenzol* und *Tetrachlorkohlenstoff* nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. entstehende *Trichlortriphenylmethylchlorid* ist nicht, wie Vff. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1635; C. **1904**. I. 1647) annahmen, die *p-Verb.*, es enthält vielmehr nur kleine Quantitäten dieser inzwischen von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 587; C. **1905**. I. 823) in reiner Form dargestellten Substanz u. besteht im wesentlichen aus dem *o,p',p''-Derivat*. — Auch letztere Chlorverb. läſst sich glatt mit Benzylmagnesiumchlorid umsetzen; das Produkt ist das *1-Phenyl-2-o-chlorphenyldi-2,2-p-chlorphenyläthan*, $(C_6H_4Cl)_3C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; Kristalle aus A. oder Essigester; F. 140°. — Bringt man CCl_4 mit *Brombenzol* nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. zur Umsetzung, so ist das Mengenverhältnis der resultierenden Isomeren gerade das Umgekehrte wie beim Chlorbenzol: neben viel *Tri-p-bromphenylmethylchlorid* entsteht nur wenig des *o,p',p''-Derivats*. — Ersterer Bromkörper lieferte mit Benzylmagnesiumchlorid — wiederum in quantitativer Menge — das *1,1,1-Tri-p-bromtetraphenylmethan*, $(C_6H_4Br)_3C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; Kristalle aus Ä.; F. 201°; 1 g l. sich in etwa 250 ccm Ä. — Die Tetraphenyläthanabkömmlinge aus den folgenden Verbb.:

	-chlormethan	*-carbinol*
Di-p-chlortriphenyl-	flüssig	F. 87°
Di-p-bromtriphenyl-	F. 100°	F. 110°
o,p'-Dichlortriphenyl- . . .	F. 107—109°	—
o-Chlortriphenyl-	F. 133°	F. 91°

sollen erst später beschrieben werden.

Das von KUNTZE-FECHNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 472; C. **1903**. I. 638) aus Triphenylbrommethan u. Zinkmethyl gewonnene *1,1,1-Triphenyläthan*, $(C_6H_5)_3C\cdot CH_3$, entstand auch, als Vff. Triphenylchlormethan mit einer äth. Methylmagnesiumjodidlsg. zusammenbrachten, und zwar mit theoretischer Ausbeute; Nadeln aus A.; F. 94—95°. — Das aus Triphenylchlormethan und Äthylmagnesiumjodid erhaltene *1,1,1-Triphenylpropan*, $(C_6H_5)_3C\cdot CH_2\cdot CH_3$, konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden. — Bei der Einw. von molekularem Silber auf *Diphenylbrommethan* bildete sich — gleichgültig, ob der Zutritt von Luft unmöglich gemacht wurde oder nicht — *1,1,2,2-Tetraphenyläthan*, $(C_6H_5)_2CH\cdot CH(C_6H_5)_2$; zwei Phenylgruppen üben also beim Zusammenschlufs von Methylen keine sterische Hinderung aus — im Gegenteil zeigt das Diphenylmethyl eine grofse Neigung, sich in dieser Art zu kondensieren. — Gelangt Mg auf eine äther. Lsg. der Bromverb. $(C_6H_5)_2CHBr$ zur Einw., so kommt die B. des Mg-Derivats bald zum Stillstand, da sich das in Ä. wl. symm. Tetraphenyläthan auf dem Metall abscheidet u. dieses vor weiterem Angriff schützt; wendet man jedoch den Kunstgriff an, dem reagierenden Gemisch von vornherein Triphenylchlormethan hinzuzufügen, u. benutzt ferner an Stelle von gewöhnlichem das BAEYERsche aktivierte Mg, so erhält man nach mehrstünd. Erwärmen einen kristallinischen Nd., der nach dem Behandeln mit W. und HCl, Lösen in Bzl. und Fällen mit PAe. die Zus. des *Pentaphenyläthans*, $(C_6H_5)_3C\cdot CH(C_6H_5)_2$, hat. Wahrscheinlich monokline Tafeln aus PAe., die bei 165° erweichen, aber erst bei 175 bis 180° völlig geschm. sind; ll. in CS_2, Bzl., wl. in Ä., swl. in A. u. PAe.; scheint nicht mit Brom zu reagieren, doch sollen die Verss. in dieser Richtung noch fortgesetzt werden, da man aus Pentaphenylbromäthan + $C_6H_5\cdot MgBr$ das bisher vergeblich gesuchte Hexaphenyläthan synthetisieren könnte. — Dagegen gelang es, das *Phenylbiphenylenchlormethan* in Bzl.-Lsg. mit molekularem Ag umzusetzen und so einen *KW-stoff* $C_{38}H_{26}$ zu gewinnen:



der nur 4 H-Atome weniger enthält als das Hexaphenyläthan. Kristalle; F. 193°; wl. in Benzol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1461—70. 21/4. [März.] Ann. Arbor.)

STELZNER.

A. Kliegl, *Über die Nitroderivate des Tetramethyldiaminobenzophenons.* Nach Unterss. von NOELTING und COLLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 261) tritt bei der Nitrierung von Basen mittels HNO_3 in Ggw. von viel konz. H_2SO_4 die Nitrogruppe vorwiegend in m-Stellung. Wie der Vf. an den Nitrierungsprodd. des MICHLERschen Ketons, $[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2CO$, zeigt, hat diese Annahme keine allgemeine Gültigkeit. Nach dem angegebenen Verf. liefert das Keton (NATHANSON und MÜLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1883; GRIMAUX, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 609; C. **98**. II. 481) ein Mono- und ein Dinitroderivat, von denen das letztere durch GRIMAUX auf Grund obiger Annahme als 2,2'-Dinitro-4,4'-tetramethyldiaminobenzophenon angesprochen wurde. — Nach den Unterss. des Vfs. geht die Dinitroverb. aus der Mononitroverb. hervor; letztere kann zu einer Aminoverb. reduziert, und diese nach der Acetylierung, bezw. Benzoylierung in die entsprechenden Tetramethyltriaminobenzhydrole übergeführt werden. Diese Benzhydrole mufsten, die Richtigkeit der GRIMEAUXschen Annahme vorausgesetzt, mit den im DRP. 79250 beschriebenen Verbb. identisch sein. Bei der Nachprüfung des in der Patentschrift angegebenen Verf. konnte jedoch das 2-Acetamino-4,4'-tetramethyldiaminodiphenylmethan mit PbO_2 und Essigsäure (vergl. ROSENSTIEHL, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 273; MÖHLAU, HEINZE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 359; C. **1902**. II. 587) nicht ohne weiteres zum Benzhydrol oxydiert werden. Dieses wurde aus der genannten

Acetylverb. durch Oxydation zu dem entsprechenden Benzophenonderivat erhalten, welches beim Verseifen das 2-Amino-4,4'-tetramethyldiaminobenzophenon u. bei der Reduktion das 2-Acetamino-4,4'-tetramethyldiaminobenzhydrol (DRP. 79250) gab. Die hier erhaltenen Prodd. waren von den aus dem MICHLERschen Keton gewonnenen verschieden. Demnach sind die aus dem Keton dargestellten Nitroderivate als *3-Nitro-* u. *3,3'-Dinitro-4,4'-tetramethyldiaminobenzophenon* (CONSONNO, Gaz. chim. ital. **34**. I. 386; C. **1904**. II. 110) anzusprechen.

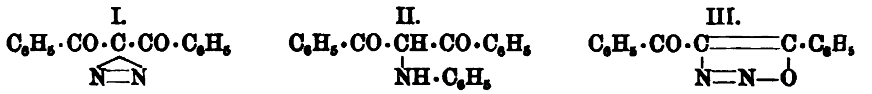
26,8 g MICHLERsches Keton wurden in 200 g konz. H_2SO_4 mit einem Gemisch von 9,5 g, bezw. 19,1 g 66%ig. HNO_3 und 10,5 g, bezw. 20,9 g konz. H_2SO_4 bei 0° nitriert und die durch Eiswasser und Na_2CO_3 gefällten Nitroverbb. in bekannter Weise gereinigt. — Das von NATHANSON u. MÜLLER (l. c.) bei der Reduktion des Tetramethyldiaminonitrobenzophenons erhaltene Prod. ist als ein Gemisch verschiedener Reaktionsprodd. anzusehen. — Das *3-Amino-4,4'-tetramethyldiaminodiphenylketon*, $C_{17}H_{21}ON_3$, wird durch Zutropfen einer Lsg. von 31,3 g des Nitroketons in 60 ccm HCl (D. 1,19) zu einer Lsg. von 70 g $SnCl_2$ in 30 ccm HCl (D. 1,19) bei —5 bis +5°, und Zerlegung des ausgeschiedenen Sn-Salzes in wss. Lsg. mit eiskalter NaOH erhalten. Flache, an beiden Seiten zugespitzte oder abgedachte dunkelgelbe Prismen aus A., Bzl. oder Aceton; F. 138,75—139°; ll. in Chlf. und Eg., wl. in Ä., swl. in Lg., in der Wärme ll. in A., Bzl. und Aceton. — *Oxim*, $C_{17}H_{22}ON_4$. Gelbe Nadeln, sintert von 192° an, schm. bei 194,5—196,5°; wl. in sd. A., ll. in Eg., etwas weniger in Chlf., swl. in Ä., Bzl. und CCl_4, fast unl. in Lg.; regeneriert beim Kochen mit 10%ig. HCl das Aminoketon. — Die aus dem Aminoketon und Acetanhydrid erhaltene *Acetylverb.*, $C_{19}H_{23}O_2N_3$, wird in gelben, pyramidenförmigen Kristallen erhalten und aus 70% A. umkristallisiert; F. 153,5 bis 154,5°; sll. in Eg., Chlf. und Bzl.; weniger in Essigester; wl. in w. Aceton, swl. in Ä. und Lg.; wird beim Erhitzen mit HCl leicht verseift. — Die nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellte *Benzoylverb.*, $C_{24}H_{25}O_2N_3$, kristallisiert in gelben Täfelchen aus viel A.; schm. nach vorherigem Sintern bei ca. 190,5—192,5°, wl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, aufser in Chlf. und h. Eg., swl. in Ä., kaum l. in Lg. — Durch Lösen der Acetylverb. und der Benzoylverb. in k., 10—20%ig. HCl, Eintragen von Zinkstaub unter Eiskühlung u. Eingiefsen der Lsg. in eiskalte NaOH wurden die entsprechenden Benzhydrole erhalten. — *3-Acetamino-4,4'-tetramethyldiaminobenzhydrol*, $C_{19}H_{25}O_2N_3$. Prismen aus Aceton + W., F. 145,5—146°; sll. in Chlf., swl. in Ä. und h. Lg., sonst sll. in der Wärme. Die Eg-Lsg. färbt sich beim Erwärmen blau. — *3-Benzoylamino-4,4'-tetramethyldiaminobenzhydrol*, $C_{24}H_{27}O_2N_3$. Undeutlich prismatische Kristalle aus A. oder Aceton + W., F. 180,5 bis 181,5°; zwl. in h. A., etwas leichter in w. Aceton, Bzl. und Essigester, swl. in Ä. und Lg., zl. in Chlf.

Eine mit HCl gesättigte Lsg. von 140 g $SnCl_2$ in 100 ccm A. gibt mit einer Lsg. von 35,4 g *Tetramethyldiaminodinitrobenzophenon* in 300 ccm mit HCl gesättigtem A. nach dem für das Monoderivat angegebenen Verf. das *3,3'-Diamino-4,4'-tetramethyldiaminodiphenylketon*, $C_{17}H_{22}ON_4$; goldgelbe Tafeln aus w. A. oder Essigester; F. 145—145,5°; gelbliche, Kristallbenzol enthaltende prismatische Stäbe aus Bzl. oder Bzl. + Lg.; ll. in Chlf. oder Eg., in der Wärme in A. u. Essigester, zl. in Aceton, wl. in Ä., swl. in Lg. — *Oxim*, $C_{17}H_{23}ON_5 + C_6H_6$; seidenglänzende Nädelchen aus Bzl.; schm. benzolfrei nach vorherigem Sintern bei 168° unter Verfärbung; wl. in Ä., kaum l. in Lg. und CCl_4. — *Benzoylverb.*, $C_{31}H_{30}O_3N_4$. Langgestreckte, gelbliche Täfelchen aus Eg., schm. nach vorherigem Sintern bei 199,5 bis 201°; ll. in Chlf. und h. Eg., wl. in A. und Aceton, unl. in Ä., Bzl. und Lg.

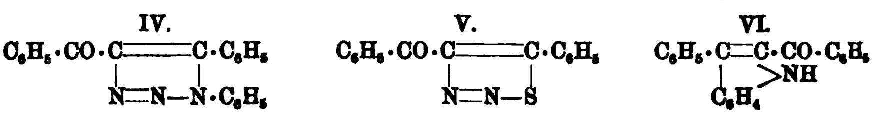
Das *2-Amino-4,4'-tetramethyldiaminodiphenylmethan* (ULLMANN, MARIC, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4315; C. **1902**. I. 323) gibt mit Acetanhydrid die *Acetylverb.* der Base (DRP. 79250), $C_{19}H_{25}ON_3$; Nädelchen aus A., Aceton, Essigester oder

Bzl. + Lg., F. 138° (BAYER & Co. 136°), sll. in Eisessig und Chloroform, swl. in Äther und Ligroin. — *Tetramethyldiaminodiphenylmethane* (JACKSON, CLARKE, S. 29 u. 1549) vereinigen sich mit *Chloranil* in der Kälte zu indigoblauen, unbeständigen Additionsprodd., liefern in der Wärme mit dem gleichen Reagens Benzophenone. — Bei $^1/_2$—1-sdg. Kochen von 10 g des zuletzt beschriebenen Acetylderivats mit 250 g A. und 16 g Chloranil und Einengen der Lsg. wird das *2-Acetamino-4,4'-tetramethyldiaminodiphenylketon*, $C_{19}H_{23}O_2N_3$, erhalten; citronengelbe, prismatische Stäbchen aus A., Aceton oder Bzl. + Lg.; F. 162,25°; sll. in Chlf., Eg., beim Erwärmen in A., Bzl., Aceton u. Essigester; swl. in Ä. und Lg. — Das aus ihrer Acetylverb. durch Kochen mit 10%ig. HCl dargestellte *2-Amino-4,4'-tetramethyldiaminobenzophenon*, $C_{17}H_{21}ON_3$, kristallisiert aus Benzol in gelben Nadeln, aus A. in verwachsenen Spießen; schm. bei 205,5°; zll. in Chlf. und Eg., swl. in Ä. und Lg., sonst auch in der Wärme zwl.; gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid die Acetylverb. — Das aus der *Acetylverb.* durch Reduktion erhaltene *2-Acetamino-4,4'-tetramethyldiaminobenzhydrol*, $C_{19}H_{25}O_2N_3$, kristallisiert aus A. in dreieckigen Täfelchen, aus Aceton + W. in Spießen, beginnt sich bei ca. 165—169° unter Grünfärbung zu zers; zl. in w. Chlf. und unter Blaufärbung in w. Eg., swl. in Bzl. und Ä., fast unl. in Lg., wl. in A., Aceton u. Essigester. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1266—75. 21/4. [22/3.] Tübingen. Chem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

Heinrich Wieland und **Siegfried Bloch**, *Zur Diazotierung des Dibenzoylmethans.* Bei der *Einw. von Salpetrigsäuregas auf Dibenzoylmethan* haben Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1524. 2524; C. **1904**. I. 1608; II. 335) — neben dem Bisnitrosoderivat und Diphenyltriketon — eine Verb. erhalten, in welcher sie das *Dibenzoyldiazomethan* (I.) vermuteten. Für diese Auffassung sprach vor allem die Beobachtung, daſs der Körper mit Anilin in der für echte Diazoverbb. charakteristischen Weise unter N-Entw. und B. von Dibenzoylanilinomethan (II.) reagierte; dagegen erschien seine Passivität gegen Jod und seine relativ geringe Empfindlichkeit gegen SS. schon damals auf das Vorliegen eines isomeren Diazoanhydrids (III.)



hinzuweisen, wenn auch zu erwarten war, daſs eine so konstituierte Substanz mit Anilin ein Triazol (IV.) liefern sollte (WOLFF, LIEBIGs Ann. **325**. 129; C. **1903**. I. 642). — Da das „Dibenzoyldiazomethan", wie inzwischen ermittelt wurde, mit H_2S jedoch quantitativ das Thiobiazol (V.) ergibt, so muſs es Formel III. haben, u. das abweichende Verhalten gegen Anilin ist nur durch die Annahme zu deuten, daſs bei dieser Rk. sich intermediär der echte Diazokörper I. bildet. — Auffallend bleibt immerhin, weshalb bei der Einw. des Anilins sich die Dibenzoylmethankette intakt erhält, während NH_3 u. Alkalien schon in der Kälte einen Benzoylrest absprengen. Mit ersterem entstehen *Diazoacetophenon*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH<{N \atop N}$, und Benzoesäure, mit alkoh. Kali K-Benzoat u. eine blutrote Lsg., in welcher wahrscheinlich das K-Salz einer Bisdiazoverb. enthalten ist, aus welcher CO_2 die freie S. in gelben Flocken



fällt. — Die *Konstitution des Anilinderivats* lieſs sich durch Darst. einer *Nitrosoverb.* $C_{21}H_{16}O_3N_2$ (gelbe, kristallinische M.; F. 92° unter Zers.; sll., auſser in W.

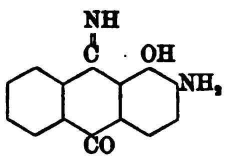
und Lg.), sowie durch die B. eines Indols VI. beim Zusammenschmelzen mit Anilinchlorhydrat als der Formel II. entsprechend beweisen. — Die frühere Annahme der Vff., dafs bei der B. der Diazoverb. aus Dibenzoylmethan *untersalpetrige Säure* mitgewirkt haben könnte, ist irrtümlich, denn es gelang nicht, diese S. mit sonst sehr reaktionsfähigen *Methylenderivaten*, z. B. Dibenzoylmethan, Benzoylaceton, Acetessigester etc., zur Umsetzung zu bringen. — Hiernach dürfte durch Dissociation von N_2O_3 entstehendes *Stickoxyd* das wirksame Agens gewesen sein u. auf die Enolform des primär sich bildenden Nitrosoderivats eingewirkt haben:

$$\underset{\displaystyle\quad NO\quad NO_2}{C_6H_5\cdot CO\cdot CH{-}C(OH)\cdot C_6H_5} \xrightarrow{-HNO_2} \underset{\displaystyle\qquad\qquad NO\quad OH}{C_6H_5\cdot CO\cdot C{=}C\cdot C_6H_5} \xrightarrow{+2NO} = III. + HNO_2$$

Die Rk. würde dann z. B. der Umwandlung des Nitrosobenzols in Diazobenzol (Bamberger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 508; C. **97.** I. 762) entsprechen. Eine Andeutung, dafs die für obige Erklärung des Reaktionsverlaufes erforderliche *Isomerisation des Isonitrosodibenzoylmethans zum Nitrosoenol* tatsächlich eintritt, bietet die Beobachtung, dafs beim Eintragen des ersteren in 20%ig. NaOH tief dunkelrote Tröpfchen einer Na-Verb. ausfallen, die nach ganz kurzer Zeit in das normale hellgelbe Salz übergehen.

Hält man bei der Darst. des nunmehr als *Dibenzoylmethandiazoanhydrid* oder *Phenylbenzoylfurodiazol* zu bezeichnenden „Dibenzoyldiazomethans" die früher angegebenen Bedingungen genau inne, so steigt die Ausbeute bis auf etwa 30% des Diketons. — Die Umwandlung in das *Phenylbenzoylthiobiazol* (V.) gelingt quantitativ, wenn man in eine alkoh. Lsg. von 1 g Diazoanhydrid + 0,5 g NH_4-Sulfid ca. 1 Stunde H_2S einleitet und nach einiger Zeit die entstehende Fällung durch Wasserzusatz vervollständigt. Schüppchen aus A., die in Lsg. haltbar sind, sich am Licht aber sofort violett färben; F. 90—91°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39.** 1488 bis 1491. 21/4. [26/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Stelzner.

R. Scholl u. M. Parthey, *Über die Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Alizarin.* Die von Perger (J. f. pr. Chem. [2] **18.** 133) aus Alizarin und NH_3 erhaltene und als 1,2-Diaminoanthrachinon angesprochene Verb. haben Noelting u. Wortmann (S. 1024) als *1-Amino-2-oxyanthrachinonimid* aufgefafst. Nach bereits vor 3 Jahren von den Vff. (vgl. Parthey, Diplomarbeit, Karlsruhe 1903) angestellten Verss. kommt dieser Verb. die Zus. eines *1-Oxy-2-aminoanthrachinonimids* (s. nebenstehende Formel) aus folgenden Gründen zu. Sie gibt ein Acetylderivat. Sie ist unl. in NH_3, l. in Alkalien und SS. und wird beim Neutralisieren dieser Lsgg. unverändert abgeschieden, zeigt also die Eigenschaften eines Aminophenols. Mit sd. W., sowie beim Erhitzen mit Alkalien oder SS. liefert sie neben NH_3 1-Oxy-2-aminoanthrachinon, mit sd. Eg. dessen Acetylderivat, mit Äthylnitrit 1-Oxyanthrachinon. — Das von Liebermann u. Troschke (Liebigs Ann. **183.** 209) aus Alizarin und Ammoniak erhaltene „*Ammoniumsalz des Alizarinimids*" ist gleichfalls das *1-Oxy-2-aminoanthrachinonimid*, das „*Alizarinimid*", das *1-Oxy-2-aminoanthrachinon.* — Das von Liebermann u. O. Fischer (Liebigs Ann. **183.** 218) als *Diaminochrysophansäure* oder *Chrysophansäureimidammoniak* beschriebene Prod. $C_{15}H_{12}O_2N_2$ ist als *Imidochrysophansäureamid* (*Aminooxymethylanthrachinonimid*), $CH_3\cdot C_{12}H_5(CO)(C{:}NH)(OH)(NH_2)$ aufzufassen.



Nach der von Perger für das vermeintliche 1,2-Diaminoanthrachinon gegebenen Darstellungsvorschrift kann das 1-Oxy-2-aminoanthrachinonimid nicht erhalten werden,

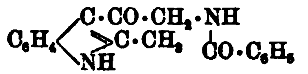
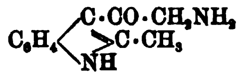
da die Reaktionstemperatur (170°) etwa 20° oberhalb der Grenze liegt, bei der sich die genannte Verb. weiter umzusetzen beginnt. Das *1-Oxy-2-amionanthrachinonimid* entsteht bei 5-stündigem Erhitzen von 20 g Alizarin mit 120 ccm 52%-ig. NH_3 in mehreren Röhren auf 140°; das Reaktionsprod. wird durch Waschen mit konz. NH_3 u. A. und Auskochen mit A. gereinigt u. aus dem Rückstande durch erschöpfende Extraktion mit sd. absol. A. und Eindampfen der alkoh. Lsgg. das Imid in metallglänzenden Kristallen erhalten. Es beginnt bei 250° NH_3 zu entwickeln, schm. bei ca. 280°, ist unl. in CS_2 u. Lg., swl. auch beim Erwärmen in W., A., Ä., leichter in Eg. u. Essigester, in sämtlichen mit blauer Farbe; l. mit violetter Farbe in sd. Chlf. u. Bzl., zll. in Nitrobenzol unter NH_3-Entw. Es wird aus der gelben Lsg. in konz. HCl u. der roten Lsg. in konz. H_2SO_4 durch W., sowie beim Neutralisieren der fuchsinroten NaOH-Lsg. unverändert gefällt. — $C_{14}H_9O_2N_2 \cdot K + CH_3 \cdot OH$. — Die *Acetylverb.*, $C_{14}H_8O_2N \cdot NH \cdot COCH_3$, wurde durch 1-stdg. Kochen des Imids mit Acetanhydrid als Kristallpulver erhalten, beginnt bei 225° sich zu zers. — Bei 3-stdg. Kochen des Imids mit Eg. entsteht das *1-Oxy-2-acetaminoanthrachinon*, $C_{16}H_{11}O_4N$. — Durch 1-stdg. Erhitzen des Imids mit Benzylchlorid auf 100°, Waschen des Reaktionsprod. mit A. und Umkristallisieren aus Eg. wird das *1-Oxy-2-aminoanthrachinon* erhalten.

4 g Alizarin u. 100 ccm 28%ig. NH_3 geben bei 4-stdg. Erhitzen auf 150° ein Reaktionsprod., das die von LIEBERMANN u. TROSCHKE angegebenen Eigenschaften, zugleich aber auch die des rohen 1-Oxy-2-aminoanthrachinonimids zeigt und nach dem oben beschriebenen Verf. das reine Imid liefert. Die von genannten Autoren beobachtete Violettfärbung der alkoh. Lsg. kommt dem reinen Imid nicht zu, sondern ist durch die Anwendung von Aminooxyanthrachinon bedingt. — Die beim Kochen des Imids mit A. und wenig HCl erhaltenen rotbraunen Nadeln haben nicht die von LIEBERMANN u. TROSCHKE angegebene Zus. $C_{14}H_7O_3N$ (Alizarinimid), sondern stellen das *1-Oxy-2-aminoanthrachinon*, $C_{14}H_9O_3N$, dar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1201—6. 21/4. [12/3.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

J. Buraczewski und **L. Marchlewski**, *Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs. VI. vorläufige Mitteilung.* Bei den Verss. zur Umwandlung des Methyl-n-propylmaleïnsäureimids in Methyl-n-propylpyrrol wurde ein öliger Körper erhalten, der ähnlich wie Hämopyrrol unter Einw. des Luft-O in einen Urobilin ähnlichen Farbstoff überging (vgl. Bull. de l'Acad. des Sciences mat. et natur. **1904**. 397). Zur besseren Identifizierung des Körpers mit Hämopyrrol untersuchten Vff., wie das synthetische Prod. sich Diazoniumverbb. gegenüber verhält (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 415; **45**. 176; C. **1905**. I. 537; II. 488). Den Ausgangspunkt bildete das Methyl-n-propylmaleïnsäureanhydrid, dargestellt nach dem MICHAEL-TISSOTschen Verf. Kp_{754}. 242—243°, Brechungsindex bei 25° 1,46913, $D^{25}{}_4$. 1,08995, woraus nach $M \frac{n_2 - 1}{n_2 + 2} \frac{1}{d}$ die Mol.-Refr. sich zu 39,33 ergibt (theoretisch berechnet = 38,482). Die Umwandlung in das Imid führte glatt zu einem kristallinischen Prod. F. 56°; Kristallisation am besten aus Lg. — Bei der Reduktion des Imids mit Zinkstaub bei der trockenen Dest. im H-Strome wurden die gebildeten Dämpfe in gut gekühlten Ä. geleitet, der sofort mit einer Lsg. von Benzoldiazoniumchlorid geschüttelt wurde, wobei der Ä. eine braunrote Farbe annahm. Die äth. Lsg. wurde dann mit einer kleinen Menge konz. HCl behandelt; die S. färbt sich schön kirschrot, während der Ä. einen braunen Farbstoff zurückbehielt. Die HCl-Lsg. wird verd., mit NaOH alkal. gemacht und mit Ä. geschüttelt. Der Ä. nimmt den freien Azofarbstoff mit roter Farbe auf. Nach dem vollständigen Verdunsten des Ä. (unter Zusatz einer geringen Menge HCl, der einen Farbenumschlag nach Rotviolett verursacht) hinterblieb eine rote M. mit grünem Schimmer. Sie wurde in A.

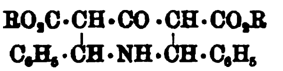
gel., mit W. verd., alkal. gemacht und der Farbstoff in Ä. aufgenommen. Das Spektrum der äth. Lsg. ist von dem des Hämopyrroldisazodibenzols nicht zu unterscheiden; es bestand aus 2 Bändern: 1. λ 551 bis λ 532 und 2. λ 517 bis λ 495. Zusatz einer Spur HCl verändert das Spektrum: es war nur ein Band zu sehen von identischer Lage mit der des Hämopyrroldisazodibenzolhydrochlorid-Bandes. — Ein anderer Teil des äth. Rückstandes wurde mit einer schwachen Lsg. von NaOH übergossen und schwach erwärmt. Es entstand eine braune Lsg. mit einer kleinen Menge ungelöst gebliebener roter Substanz. Diese wurde abfiltriert, mit W. und verd. A. gewaschen, getrocknet. Optische Eigenschaften dieser (nicht kristallisierten) Substanz waren vollkommen mit denen des Hämopyrroldisazodibenzols identisch. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 331—34. 25/4. 1906. [4/12.* 1905.] Krakau.) RONA.

Emil Fischer u. **Carl Kaas**, *Einwirkung von Hippurylchlorid auf α-Methylindol.* Durch Hippurylchlorid wird der in β-Stellung befindliche H des Indolringes im α-Methylindol substituiert, besonders wenn die frei werdende HCl unschädlich gemacht wird. Aus dem entstehenden Hippuryl-α-methylindol (I.) wird durch Er-

I.  II. 

hitzen mit HCl und Eg. Benzoesäure abgespalten u. eine Verb. gebildet, die wahrscheinlich α-Methyl-β-aminoacetoindol (II.) ist, welche aber, da ein Beweis für die Stellung der Glycylgruppe noch fehlt, Glycyl-α-methylindol benannt sei. Die Einführung des „Glycyls" mittels des Hippurylchlorids erscheint dann der Prüfung wert, wo der Weg über die Chloracetylverb. nicht gangbar ist. — *Hippuryl-α-methylindol*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$; man bringt eine innige Mischung von 25 g α-Methylindol, 17 g Hippurylchlorid und 35 g MgO im Einschmelzrohr mit 30 ccm reinem, trockenem Bzl. und einigen Glaskugeln zusammen und erhitzt 24 Stunden im Schüttelbad auf 60—70°; Nädelchen (aus Eg); seidenglänzende, mkr. Nädelchen (aus h. A.), färbt sich bei 250° dunkel, F. 269° (korr.) unter Zers., unl. in W., kaum l. in Ä., Essigester u. Chlf., swl. in Bzl., Toluol und sd. A., l. in 30 Tln. Eg. bei 100°. — *Glycyl-α-methylindol*, $C_{11}H_{12}ON_2$; entsteht neben einer anderen gelben Verb. (F. 190° unkorr.), wenn man 5 g der Hippurylverb. mit 75 g Eg., der bei 0° mit HCl gesättigt war, 2 Stunden auf 100° erhitzt; farblose, farnkrautartig verzweigte Nädelchen (aus w. W.), F. 176° (korr.) unter Zers.; wl. in h. Bzl. u. Toluol, ll. in verd., wss. SS., färbt sich in feuchtem Zustand, besonders in Ggw. von NH_3 an der Luft rasch rot und nimmt den Geruch von α-Methylindol an; empfindlich gegen Oxydationsmittel; die wss. Lsg. gibt mit FEHLINGscher Lsg. einen dunkelblauen Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1276—78. 21/4. [29/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

P. Petrenko-Kritschenko und **N. Zonew**, *Über die Kondensation von Acetondicarbonsäureestern mit Benzaldehyd unter Anwendung von Ammoniak.* Von PETRENKO-KRITSCHENKO und ELTSCHANINOW (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 906; C. **1901**. I. 608) wurden Prodd. der Einw. von *Acetondicarbonsäureestern* auf *Benzaldehyd* bei Ggw. von NH_3 als *Tetrahydropyronderivate* beschrieben. Diese Konstitutionsauffassung wird von den Vff. jetzt berichtigt; bei der genannten Rk. bilden sich vielmehr unter Beteiligung des NH_3 *γ-Piperidonderivate* von nebenstehender Konstitution.



— *Diphenylpiperidondicarbonsäuredimethylester*, $C_{21}H_{21}O_5N$, schm. bei 144—148°; ll. in Chlf., Bzl., h. A.; gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. Chlorhydrat, $C_{21}H_{21}O_5N \cdot HCl$. — *N-Nitroso-*

derivat, $C_{31}H_{30}O_6N_2$, Kristalle, F. 148—149°, wl. in k. A., leichter in heifsem; gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. — *Diphenylpiperidondicarbonsäurediäthylester*, $C_{23}H_{25}O_5N$, F. 116—119°; ll. in Chlf., Bzl., heifsem A. Chlorhydrat, $C_{23}H_{25}O_5N \cdot HCl$. K-Salz, $K \cdot C_{23}H_{24}O_5N$, aus dem Ester und KOH in A. erhältlich, ist ein kristallinischer Nd., aus welchem beim Kochen mit W. der Ester zurückerhalten wird. — *N-Nitrosoderivat*, $C_{23}H_{24}O_6N_2$, Kristalle, F. 137—150°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1358 bis 1361. 21/4. [22/3.] Odessa. Univ.) PRAGER.

Emil Abderhalden und **Boris Babkin**, *Die Monoaminosäuren des Legumins*. Nach RITTHAUSEN aus weifsen Bohnen dargestelltes Legumin wurde einmal mit konz. HCl, ein anderes Mal mit 25% H_2SO_4 hydrolysiert, wobei qualitativ wie quantitativ sich keine Unterschiede ergaben. Die Aminosäuren wurden nach E. FISCHER als Ester bestimmt, die freien Ester teils mit Alkali und K_2CO_3 aus den Hydrochloraten in Freiheit gesetzt, teils in der Weise, dafs diese in A. gel. der HCl-Gehalt in einem aliquoten Teil der genau bestimmten Flüssigkeitsmenge bestimmt wurde und nun durch Zusatz der berechneten Menge von Na-Äthylat die Ester in Freiheit gesetzt wurden (vergl. E. ABDERHALDEN u. O. ROSTOSKI, Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 125; C. **1905**. II. 1369). Werte der einzelnen Aminosäuren auf 100 g asche- und wasserfreies Legumin berechnet: Glykokoll 1 g, Alanin 2,8 g, Aminovaleriansäure 1,0 g, Leucin 8,2 g, Prolin 2,3 g, Phenylalanin 2,0 g, Glutaminsäure 16,3 g, Asparaginsäure 4,0 g, Tyrosin 2,8 g. — Das Legumin zeigt in seiner Zus. grofse Ähnlichkeit mit dem Conglutin (vergl. E. ABDERHALDEN u. J. B. HERRICK, Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 479; C. **1905**. II. 903). Der Gehalt des *Conglutins* aus Samen von *Lupinus luteus* an Glutaminsäure beträgt 19,5%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 354—58. 25/4. [1/3.] Berlin. I. chem. Inst. der Univ.) RONA.

Emil Abderhalden und **Alfred Schittenhelm**, *Vergleichung der Zusammensetzung des Kaseïns aus Frauen-, Kuh- und Ziegenmilch*. Wie die Unterss. der Vff. zeigen, besteht zwischen der Zus. des Kuh- u. Ziegenmilchkaseïns eine weitgehende Ähnlichkeit. Die Werte für die einzelnen Aminosäuren bei der Hydrolyse des Kaseïns aus der Kuh-, bezw. aus der Ziegenmilch sind: Tyrosin 4,5, bezw. 4,95%, Leucin 10,5, bezw. 7,4%, Alanin 0,9, bezw. 1,5%, Prolin 3,1, bezw. 4,62%, Phenylalanin 3,2, bezw. 2,75%, Asparaginsäure 1,2, bezw. 1,1%, Glutaminsäure 10,7, bezw. 11,25%, Diaminotrioxydodekansäure 0,75%, bezw. in Ziegenmilch vorhanden. Auch der Tyrosingehalt des Kaseïns aus Frauenmilch (4,71%) entspricht dem Gehalt der beiden anderen Kaseïnsorten. Dies spräche für biologische Gleichwertigkeit der untersuchten Kaseïnarten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 458—65. 25/4. [15/3.] Berlin. I. chem. Inst. der Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

Wl. Gulewitsch, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. III. Mitteilung. Über das Methylguanidin*. Bei der Verarbeitung von 500 g LIEBIGschem Fleischextrakt wurde das *Carnosin* mit $AgNO_3$ und $Ba(OH)_2$ gefällt, das Filtrat mit H_2S entsilbert, mit H_2SO_4 neutralisiert, mit MgO gemischt, eingedampft, der nach Zufügen von $Ba(OH)_2$ entstandene $Mg(OH)_2$-Nd. abgesaugt, die mit HNO_3 neutralisierte Fl. mit $AgNO_3$ gefällt. Der aus dem Filtrat durch $Ba(OH)_2$ erzeugte Nd. wurde mit H_2S zers., die erhaltene Fl. wurde durch H_2SO_4 von Baryt befreit, mit HNO_3 neutralisiert und filtriert. Die eingedampfte Fl. schied Drusen von kleinen u. breiten Täfelchen von *Methylguanidinnitrat* aus. F. 150°. Zus.: $C_2H_7N_3 \cdot HNO_3$. Das Pikrat (F. 201,5°) schied sich aus k. W. in eigelben, nadelförmigen Kristallen

oder in orangefarbenen, kleinen, kurzen Tafeln aus. — Zur Darst. des Methylguanidins aus Kreatin wurden 10 g kristallwasserhaltiges Kreatin in der wss. Lsg. 3 Stunden mit einem Überschufs gelben Quecksilberoxyds gekocht, filtriert, mit H_2SO_4 angesäuert, mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Nd. wurde mit $Ba(OH)_2$ zers., das kohlensaure Salz in das salpetersaure übergeführt, das auskristallisiert wurde; aus der Mutterlauge wurde das Pikrat dargestellt. Gesamtausbeute an Methylguanidin ca. 85% der theoretischen. Das so gewonnene Methylguanidinnitrat kristallisiert aus k. W. in farblosen Blättchen, wl. in k. W., ll. in h. W. Kein Kristallwasser. U. Mk. stellen die Kristalle viereckige Tafeln, deren Kantenwinkel 90° beträgt, dar, selten sechseckige Tafeln. Die Tafeln gehören zwei verschiedenen Pinakoiden an (cf. Original). Alle Tafeln zeigen eine gerade Auslöschung und sind ihrer Länge nach positiv. F. 150° ohne Zers. Das Prod. aus dem Fleischextrakt stimmt mit dem aus dem Kreatinin gewonnenen Methylguanidinnitrat in seinen Eigenschaften überein. — *Methylguanidinpikrat* aus dem Kreatinin kristallisiert aus k. W. in zwei Modifikationen: 1. Eigelbe, vier-, seltener sechseckige Tafeln, lang u. sehr schmal, gewöhnlich nadelförmige Aggregate bildend, mit deutlichem Pleochroismus (lichtgelb und lichtgelblichgrün). Kantenwinkel 68, 127, 121°. — 2. Orangefarbene, kürzere, viereckige Tafeln, Kantenwinkel 71, resp. 109°; Pleochroismus (lichtgelb u. dunkelgelb). (Näheres cf. Original.) F. (für beide Modifikationen) 201,5°. Die beiden Modifikationen gehen unter verschiedenen Bedingungen beim Umkristallisieren ineinander über. — Aus 500 g Fleischextrakt wurden 1,9 g Methylguanidin als Nitrat u. Pikrat erhalten. Das Methylguanidin ist ein entweder schon während des Lebens oder höchstens als ein durch postmortale autolytische Prozesse gebildetes Oxydationsprod. des Kreatins, resp. des Kreatinins zu betrachten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 471—75. 25/4. [19/3.] Moskau. Mediz.-chem. Lab. der Univ.)

RONA.

Emil Abderhalden und **Alfred Schittenhelm**, *Über den Gehalt des normalen Menschenharns an Aminosäuren.* Wurde n. Menschenharn 3—6 Stunden mit einer äth. Lsg. von β-Naphtalinsulfochlorid unter Zugabe von so viel NaOH, dafs die Rk. dauernd schwach alkal. blieb, geschüttelt, so konnten in sehr zahlreichen Verss. keine β-Naphtalinsulfoderivate erhalten werden; ab und zu liefs sich nach Zusatz von HCl eine Trübung, ausnahmsweise eine Fällung nachweisen. Das im letzten Falle gewonnene Prod. (0,212 g aus 10 l n. Urin) erwies sich nach Zus. und F. (159° korr.) als das β-Naphtalinsulfoglycin. Es konnte stets nur Glykokoll isoliert werden, aus dessen V. im Harn nicht ohne weiteres auf einen n. Befund von Aminosäuren im allgemeinen im Urin geschlossen werden darf. Es ist denkbar, dafs das in den Harn übertretende Glykokoll als solches zu betrachten ist, das zur Kuppelung keine Verwendung gefunden hat; möglicherweise existiert auch ein Zusammenhang mit dem Purinstoffwechsel. Wurde bei den Verss. nach den Angaben von EMBDEN und REESE (S. 483) ein Überschufs von Alkali angewandt, so konnte in Fällen, in denen nach den früheren Bedingungen kein β-Naphtalinsulfoderivat erhältlich war, Glykokoll (nicht andere Aminosäuren) nachgewiesen werden; die Menge der Verb. aus 1 l Harn schwankte von 0,05—0,33 g (analysenreine Substanz). Durch Lösen des Rohprod. (ein bräunlich gefärbter Sirup) in h. W. unter Zusatz von wenig NH_3 gelang es oft, direkt reines Prod. zu gewinnen. Meistens erfolgte die Reinigung über das Bariumsalz. — Um zu entscheiden, ob das Glykokoll, das sicher nicht im freien Zustande im Urin, sondern in einer komplizierten Verb. vorhanden ist und erst unter der Alkaliwrkg. frei wird — es ist an die von ABDERHALDEN und PREGL im n. Menschenharn nachgewiesenen komplizierten Eiweifsabbauprodd. zu denken (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 19; C. **1905**. II. 1368) — fällten Vff. den mit Bleiacetat entfärbten und mit Essigäther von Hippursäure befreiten Harn mit Phosphorwolframsäure (5%ig. Lsg.) und untersuchten Nd. u. Filtrat für

sich mit Naphtalinsulfochlorid u. viel Alkali. Das Filtrat enthielt fast alles Glykokoll; die Verb., der das Glykokoll angehört, ist also durch Phosphorwolframsäure nicht fällbar. — Als sicher kann angenommen werden, dafs unter n. Verhältnissen Aminosäuren in irgendwie in Betracht kommenden Mengen in **freier** Form im Harn nicht enthalten sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 339—45. 25/4. [1/3.] Berlin. I. chem. Inst. der Univ.) Rona.

Franz Samuely, *Zur Frage der Aminosäuren im normalen und pathologischen Harn.* Vf. konnte mittels der Naphtalinsulfochloridmethode — zum Teil unter Anwendung gröfserer Alkalimengen nach der Vorschrift von Embden — in allen untersuchten n. und pathologischen Harnen Glykokoll nachweisen. Das Glykokoll mufs danach zu den n. Bestandteilen des Harnes gezählt werden. Von den experimentellen Details sei hervorgehoben, dafs der Grad der Säuerung nach erfolgter Schüttlung so zu wählen ist, dafs das Reaktionsprod. der Aminosäuren eben ausfällt. Zur Gewinnung des Glycinsulfons kochte Vf. anfangs das Rohprod. mit $BaCO_3$ in reichlicher Menge W.; aus dem h. Filtrat kristallisiert das weifse Ba-Salz des Glycinsulfons. In späteren Verss. wurde das amidfreie Prod. in NH_3 gel. und in eben neutraler Rk. mit $BaCl_2$ gefällt (vergl. Abderhalden und Bergell, Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 464; C. **1903**. II. 961). Bei der Reindarst. der Glykokollfraktion ist es vorteilhaft, nur leicht mit W. zu erwärmen, dies in kleinen Portionen zu wiederholen und getrennt zu filtrieren. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen niedergelegt. Im n. Tagesharn war die gefundene Menge Naphtalinsulfoglycin 0,134—0,179 g. — Die Beobachtungen führen zu der Vorstellung, dafs das Glykokoll in 2 Formen, als freies Glykokoll, dann in einer noch unbekannten Bindung, die durch starkes Alkali frei gemacht wird, auf dem Blutweg in den Harn gelangt. Glykokoll kann auch im Harn des Neugeborenen (aus 600 ccm 0,031 g Naphtalinsulfoglycin) nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 376—90. 25/4. [6/3.] Göttingen. Mediz. Klinik.) Rona.

Emil Abderhalden u. **A. Hunter**, *Vorläufige Mitteilung über den Gehalt der Eiweifskörper der Milch an Glykokoll.* Da entgegen früheren negativen Befunden nach Zd. H. Skraup das Kaseïn unter Umständen das Glykokoll enthalten soll (Monatshefte f. Chemie **26**. 1343; C. **1905**. II. 407), untersuchten Vff., ob nicht die Beimengung von Albumin u. Globulin, die in der Milch neben Kaseïn vorkommen, den Glykokollgehalt des Kaseïns vorgetäuscht hat. — Aus der Kuhmilch wurde das Kaseïn möglichst vollständig entfernt, aus dem Filtrat das Albumin und das Globulin durch Kochen gewonnen. Das entfettete Gemisch (33,0 g) wurde mit H_2SO_4 oxydiert und das Tyrosin (0,6 g) wie die Glutaminsäure (4,2 g als salzsaures Salz) isoliert. — Ferner wurden 100 g mit konz. HCl hydrolysiert und nach der Fischerschen Estermethode gewonnen: Glykokoll (1,2 g Glykokollesterchlorhydrat), Alanin, Leucin, Prolin, Phenylalanin, Glutaminsäure, Asparaginsäure. Ob das Glykokoll dem Milchalbumin oder -globulin oder beiden Proteïnen angehört, mufs noch entschieden werden. Jedenfalls zeigen die Unterss., dafs auch dem Säugling das Glykokoll in seiner Nahrung zur Verfügung steht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 404—6. 25/4. [12/3.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.) Rona.

Emil Abderhalden u. **Peter Rona**, *Zur Kenntnis des proteolytischen Fermentes des Pylorus- und des Duodenalsaftes.* Um zu entscheiden, in welche Gruppe von Fermenten die in reinem (aus Fisteln gewonnenen) Duodenal- und im Pylorussaft enthaltenen Fermente hineingehören, liefsen Vff. diese Säfte auf Glycyl-l-tyrosin einwirken, und zwar bei neutraler, saurer und alkal. Rk. Das Glycyl-l-tyrosin blieb in allen Fällen unangegriffen. Wurde dagegen aktiver Pankreassaft verwendet,

so liefs sich schon nach $^1/_2$ Stde. die Ausscheidung von Tyrosin nachweisen, nach 6 Stdn. war die ganze Fl. mit Kristallen dieser Aminosäure angefüllt. — Zum Nachweis, dafs im ersten Falle unverändertes Glycyl-l-tyrosin vorlag, wurde in einer Hälfte der Verss. die Verdauungsfl. unter vermindertem Druck völlig abgedampft, der Rückstand mit absol. A. übergossen und mit trockenem HCl-Gas verestert. Die Ester wurden mit Alkali und K_2CO_3 in Freiheit gesetzt, in Ä. aufgenommen. Der geringe äth. Rückstand wurde in A. aufgenommen, trockenes HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Es konnte keine Ausscheidung von Glykokollesterchlorhydrat beobachtet werden. In einer zweiten Reihe von Verss. wurde das Glycyl-l-tyrosin als Anhydrid wieder gewonnen, indem die Verdauungsfl. wie vorher verestert, die Ester mit Na-Äthylat in Freiheit gesetzt u. die alkoh. Fl. unter vermindertem Druck abdestilliert wurde. Beim Verdampfen des Destillates hinterblieb nur ein äufserst geringer Rückstand. Der nicht destillierte Teil wurde in absol. A. aufgenommen u. in die Lsg. trockenes NH_3-Gas bis zur Sättigung eingeleitet; das Glycyl-l-tyrosinanhydrid scheidet sich bald in prachtvollen Kristallblättchen (0,6 g aus 1 g Glycyl-l-tyrosin) aus. Zers. gegen 285° (korr.).

Weiterhin wurde 1 g Glycyl-l-tyrosin, in 10 ccm Pepsinsalzsäure gel., 8 Tage im Brutschrank aufbewahrt. Aus der neutralisierten Fl. konnte durch Veresterung das Chlorhydrat des Äthylesters des Glycyl-l-tyrosins (Ausbeute 90% der Theorie) gewonnen werden — kleine, wetzsteinartige, meist zu Gruppen vereinigte Kriställchen, F. gegen 246° (korr.) unter Gasentw. Glykokoll konnte nicht nachgewiesen werden. Bei demselben Vers. mit Duodenal- und Pylorussaft konnte ebenfalls die Hauptmenge des Glycyl-l-tyrosins als HCl-Ester wiedergewonnen werden. — In Übereinstimmung mit der Angabe von J. P. Pawlow und S. W. Parastschuk (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 415; C. **1904**. II. 1329) konnten Vff. durch Verss. mit Kaseïn zeigen, dafs weder der Duodenalsaft, noch der Pylorussaft eine deutliche Wrkg. zeigen, wenn sie nicht vorher mit S. aktiviert worden waren. — Weitere Verss. zeigten, dafs ein Gehalt an HCl von 0,05% etwas hemmend auf die Wrkg. des Tyrosins auf Glycyl-l-tyrosin wirkt, bei einem Gehalt von 0,1% HCl war gegen eine Normalprobe nur ca. $^1/_4$ der Substanz gespalten, bei 0,2—0,25% HCl war die Wrkg. aufgehoben oder doch sehr verlangsamt. — Jedenfalls gehören die proteolytischen Fermente des Pylorussaftes und des Duodenalsaftes zu der Gruppe des Pepsins, nicht zu der des Trypsins. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 359—65. 25/4. [3/3.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.) Rona.

Emil Abderhalden u. Yutaka Teruuchi, *Das Verhalten einiger Peptide gegen Organextrakte.* Vff. untersuchten, ob es gelingt, aus den Organen Fermente zu gewinnen, die auch solche Peptide spalten, die der Pankreassaft unverändert läfst (vgl. Emil Fischer u. Emil Abderhalden, Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 52; C. **1905**. II. 1372) und vor allem, ob sich nach dieser Richtung Unterschiede zwischen den verschiedenartigen Organen nachweisen lassen. Zunächst wurde die Wrkg. des Leberextraktes untersucht und gefunden, dafs dieser *Glycylglycin* u. *Leucylglycin* in ihre Komponenten zerlegt. Die zu untersuchenden reinen Peptide wurden dem Organextrakt unter reichlichem Zusatz von Toluol zugegeben und das Gemisch dialysiert. Das Dialysat wurde unter vermindertem Druck bei 40° eingedampft (dabei schied sich in dem Vers. mit Leucylglycin ziemlich einheitliches l-Leucin aus $[\alpha]_D^{20} = +14,04°$ 1,3 g aus 5 g Peptid), der Rückstand wurde vererstert. Bei beiden Verss. schied sich sehr bald Glykokollesterchlorhydrat ab. In der Mutterlauge vom Esterchlorhydrat wurde nach dem unveränderten Dipeptid durch dessen Überführung in das entsprechende Anhydrid (vgl. E. Fischer und E. Abderhalden S. 1003) gesucht, jedoch ohne Erfolg. Bei Kontrollverss. mit aufgekochten Organextrakten konnte das Peptid über seinen Ester als Anhydrid wiedergewonnen werden;

bei Kontrollverss. mit Organextrakt ohne Peptid konnte in keinem Falle Glykokoll oder Leucin aufgefunden werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 466—70. 25/4. [15/3.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Felix v. Oefele, *Statistische Vergleichstabellen für den Gehalt des menschlichen Kotes an schwefelhaltigen Substanzen.* Der *Schwefel* ist aufser O das einzige Element, das der Organismus in elementarem Zustand aufnehmen u. bis zum höchsten Abbauprod. (H_2SO_4) verarbeiten kann. Das Organ zur Ausscheidung des vollverbrannten S sind die Nieren, im Kote findet sich der S in der Stufe als Schwefelsäure, Sulfosäure und als bleischwärzender S der H_2S-Gruppe. Der Kotschwefel entstammt wahrscheinlich der in den Darm entleerten Galle; in der Galle findet sich das S im Taurin in der Sulfosäurestufe; im *Mekonium* scheint die Hauptmenge des S als Taurin vorhanden zu sein; beim Patienten ist auch das Chondromukoid des Schleimes der Gallenblase und der Darmwandung eine Hauptquelle des Kotschwefels.

Bei Bestimmung des gesamten S des Kotes bietet der App. von KÖNIG die gröfste Gewähr gegen S-Verluste; er ist aber zu umständlich; genügend sicher sind auch die Ergebnisse der Salpetersodaschmelze mit nachträglicher Best. der H_2SO_4 als $BaSO_4$; doch müssen hierbei Porzellanschälchen zur Anwendung kommen, da Platinschalen angegriffen werden. Der Gehalt der Trockensubstanz des Kotes betrug nach der Salpetersodaschmelze durchschnittlich 1,88% SO_3, resp. 0,73% S; umgerechnet auf die einfache Kotasche, d. h. die unverbrennlichen Bestandteile des Kotes wäre der Durchschnitt 14,5% SO_3 oder 5,8% S; verkohlt man den Kot zuerst und verascht hernach, so wirkt die Kohle reduzierend auf Verbb. der H_2SO_4, und die Reduktionsprodd. gehen der Asche, weil flüchtig, verloren. In der Tat zeigt die Literatur, weil früher nach dieser Methode bestimmt wurde, für echten Kot 3,5%, für die Asche des Mekoniums 32% SO_3 an, d. h. für den echten Kot weniger als ein Drittel, für das Mekonium stimmen die Zahlen etwa. Man darf annehmen, dafs in diesen Bestst. nur der Taurinschwefel des Kotes enthalten ist. Wird direkt verascht, so dafs die Schwefelsäure aus der ausgeglühten Asche bestimmt wird, so geht so ziemlich aller S verloren. — Ungefähr dürfte die Schwefelsäure aus der einfachen Asche vielleicht der präformierten, anorganisch gebundenen Schwefelsäure, die Schwefelsäure aus Kohle und Asche hauptsächlich dem Taurinschwefel entsprechen, während die Salpetersodaschmelze annähernd allen S enthält. (Einflufs dieser Feststellungen auf die *Bestimmung des Schwefels in Dünger.*)

Obige, den Durchschnitt der Tabellen des Vfs. darstellende Angaben über den S-Gehalt gelten für den Patienten, der gesunde Mensch scheidet normalerweise etwa 1,5% SO_3 = 0,6% S von der Trockensubstanz des Kotes, resp. 10% SO_3 = 4% S auf die einfache Asche berechnet, aus. Für Patienten ergibt sich ziemlich genau ein Drittel des gesamten S des Kotes als Bestandteil der Chondroitinschwefelsäure, der Gesunde scheint wesentlich weniger solcher Schwefelsäure im Kot zu entleeren. In der Trockensubstanz des Kotes finden sich etwa 0,7% SO_3 teils in organischer, teils in anorganischer Bindung präformiert als Schwefelsäure, 0,052% (höchstens 0,08—0,1%) davon als anorganisch gebundene Schwefelsäure, 1,2% SO_3 werden etwa in der Salpetersodaschmelze aus niedriger oxydiertem S gebildet. Die Hauptmasse der 0,7% SO_3 (die als H_2SO_4 schon präformiert sind) stammt aus *Chondromukoid*; mit dem Gehalt des Kotes an diesem steigt und fällt der Gehalt an S; ferner ergeben sich Wechselbeziehungen zwischen Trockensubstanz und S-Gehalt; eine Abweichung von der Norm (24—26% Trockensubstanz bei schlackenfreier Nahrung) hat die Neigung zu einer Erhöhung des Schwefelsäuregehalts (Salpeter-

sodaschwefelsäure) zur Folge, weil der Kotschleim zunimmt. — Die Sulfosäurestufe des S (Taurin und Taurocholsäure) umfäfst beim gesunden Menschen ungefähr $^1/_3$ des Kotschwefels. — Weniger als $^1/_3$ des Kotschwefels, d. h. 0,55% SO_3 der Trockensubstanz ist noch weniger als die Sulfosäure oxydiert u. gehört Bestandteilen der Pilzleiber, Albuminsubstanzen und Abkömmlingen des H_2S an; vielleicht finden sich darunter auch noch Abkömmlinge von oxydiertem S. Theoretisch sind Verbb. des Radikals C·S·H, C:S, C·S·C und C·S·S·C anzunehmen, H_2S-Salze sind auszuschliefsen. Nach der bekannten Pilzmenge im Kot — in Pilzleibern und frischen Eiweifskörpern findet sich auch bleischwärzender und festgebundener S — kann der bleischwärzende S 0,1% metallischen S der Trockensubstanz, entsprechend 0,25% SO_3, keinesfalls übersteigen. Auch im Kot mufs, wie im Speichel und Urin, S als Rhodanwasserstoffsäure vermutet werden. Es ist möglich, dafs durch das Studium der Verschiebungen des S im Kot neue Einblicke in das Wesen mancher Krankheiten gewonnen werden. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 82—93. [11/2.] Bad Neuenahr.) Bloch.

E. S. London, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper*. III. Mitteilung. *Die Probleme des Eiweifsabbaues im Verdauungskanal*. Unterss. über den Ab- und Aufbau des Eiweifses im tierischen Organismus, die an einem Hunde mit einer in der Mitte des Dündarmes sitzenden Fistel ausgeführt wurden, ergaben, dafs sich bei Fleischfütterung im mittleren Abschnitt des Dünndarmes aufser den Spaltungsprodd., die bereits von anderen Autoren nachgewiesen worden sind, noch Alanin und Asparaginsäure isolieren lassen. Zur Analyse der aus der Fistel entnommenen Verdauungsprodd. wurde die Fischersche Estermethode angewandt. Die theoretische Diskussion der Verdauungsfistelmethode (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 381; C. **1905**. II. 1275) mufs im Original nachgelesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 368—75. 25/4. [6/3.] Pathol. Lab. des K. Instituts f. experimentelle Medizin.) Rona.

Emil Abderhalden u. Peter Rona, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Eiweifsassimilation im tierischen Organismus*. (Vergl. Ztschr. f. physiol. Ztschr. **44**. 198; C. **1905**. I. 1662.) Vff. versuchten bei Stoffwechselverss. an erwachsenen Hunden durch eine Mischung von Aminosäuren, bei deren Zusammenstellung die Zus. des Kaseïns als Anhaltspunkt diente, einen Teil des Nahrungseiweifses zu ersetzen. Mit dem benutzten Aminosäuregemisch (d-Alanin 0,41 g, C-Leucin 3,5 g, i-Phenylalanin 2 g, l-Tyrosin 2 g, l-Asparaginsäure 0,4 g, d-Glutaminsäure 2 g, l-Cystin 0,025 g = 1 g N) ist dies jedoch nicht gelungen, noch gelang es, Eiweifs zu sparen. Der N der eingeführten Aminosäuren ist fast quantitativ als Harnstoff ausgeschieden worden. — Die Verss. zeigen, dafs aus dem Umstande, dafs resorbiertes Eiweifs zu Harnstoff etc. abgebaut wird, der Schlufs nicht berechtigt ist, dafs es am intermediären Stoffwechsel so beteiligt war, dafs es jemals einen integrierenden Bestandteil der Zellen ausmachte. Möglicherweise entstehen schon bei der Synthese des Eiweifses in dem Darm aus dem Spaltungsprodd. Abfallstoffe in gröfserer Menge, die direkt desamidiert u. weiter verwendet werden. Der grofse tägliche Eiweifsbedarf des tierischen Organismus findet vielleicht so seine Erklärung. Dadurch, dafs dem Körper stets ein grofser Überschufs an Eiweifs zugeführt wird, ist ihm die Möglichkeit geboten, aus den Bausteinen diejenigen in genügender Zahl auszuwählen, deren er zum Aufbau seiner eigenen Körpereiweifsstoffe bedarf. (Z. f. physiol. Ch. **47**. 397—403. 25/4. [12/3.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.) Rona.

F. Fischler, *Zur Urobilinfrage*. Vorläufige Mitteilung. Untersuchungen an Hunden, bei denen der Ductus choledochus unterbunden und eine Gallenblasenfistel nach der Haut zu angelegt war, ergaben, dafs eine extraintestinale Entstehung

des Urobilins möglich ist. Der Darminhalt war selbst bei monatelanger Dauer des Vers. nie völlig frei von Urobilin. Der Urin enthielt bei der Versuchsanordnung in kleineren Proben wie Urobilin oder Urobilinogen, die Galle aber enthielt fast stets kleine Mengen Urobilin, meist kein Urobilinogen; der Urobilingehalt der Fäces war stets ein sehr geringer. Vergiftung der Tiere mit Amylalkohol, Phosphor, Toluylendiamin bewirkten starke Steigerung des Urobilingehaltes der Galle. Als Ort der extraintestinalen Urobilinbereitung muſs die Leber angesehen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 336—38. 25/4. [28/2.] Heidelberg. Lab. d. mediz. Klinik.) Rona.

Emil Abderhalden und **Franz Samuely**, *Der Abbau des Leucins und des Leucylleucins im Organismus des Hundes* (vergl. S. 1370). Bei Einführung von racemischen *Leucin* per os in den Kaninchenorganismus (10, bezw. 15 g) lieſsen sich aus dem in den nächsten 48 Stdn. gelassenen Urin reichliche Mengen (50—60°/₀ des berechneten) von d-Leucin (spezifische Drehung in 20°/₀ HCl gel. —15,3 und —15,1°) isolieren. Bei Hunden per os und subkutan gereichtes racemisches Leucin (10 g bei einem Hund von 16½, bezw. 21½ kg) führte hingegen nicht zur Ausscheidung von Leucin im Harn. Der Organismus des Hundes verhält sich also gegenüber den racemischen Aminosäuren, wenigstens in quantitativer Hinsicht anders als der des Kaninchens. Individuelle Schwankungen sind vorhanden, da ein sehr fettleibiger Hund (4½ kg) nach Einfuhr von 10 g racemischem Leucin im Urin 1,2 g d-Leucin ausschied. Das racemische Peptid des *Leucylleucins* wird bei seiner Einführung per os sicher gespalten u. zum gröſsten Teil völlig verbrannt. Zugabe von Leucin, resp. Leucylleucin zu einer bestimmten Nahrung ergab keine einheitlichen Resultate. Leucylleucin bedingt eine erhebliche Vermehrung der Harnstoffausscheidung, während Leucin selbst fast gar keinen Einfluſs weder auf die gesamte N-Ausscheidung, noch auf die des Harnstoffs hatte (näheres siehe im Original). (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 346—53. 25/4. [1/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ. Göttingen. Med. Klinik.) Rona.

Emil Abderhalden und **Boris Babkin**, *Der Abbau des Leucylglycins im Organismus des Hundes* (vergl. S. 1370). Das per os zugeführte Leucylglycin wird vollständig abgebaut, der N der Verb. gelangt zum gröſsten Teil als Harnstoff zur Ausscheidung. Unverändertes Peptid oder Aminosäuren gingen nicht in den Harn über. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 391—93. 25/4. [11/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) Rona.

Emil Abderhalden und **Alfred Schittenhelm**, *Der Ab- und Aufbau der Nukleïnsäuren im tierischen Organismus.* Vf. lieſsen inaktiven Pankreassaft vom Hunde, dann durch Enterokinase aktivierten Saft auf thymonukleïnsaures Natrium einwirken; in beiden Fällen traf bald eine Verflüssigung des nukleïnsauren Natriums ein. Wenn auch in keinem Falle freie Purinbasen in der Lsg. nachweisbar waren, ging doch mit der Verflüssigung eine Veränderung der Nukleïnsäure einher; das zurückgewonnene Prod. war weniger voluminös, löste sich rascher, schneller und besser in W. als α-thymonukleïnsaures Na und gelatinierte nicht. Bei Einw. von Hundemagensaft auf α-thymonukleïnsaures Na trat in einem Vers. zwar auch leichte Verflüssigung ein, doch konnte die Substanz nach Schluſs der Verss. nahezu quantitativ in offenbar unverändertem, n. gelatinierendem Zustande wiedergewonnen werden. — Während in einer Lsg. von α-thymonukleïnsaurem Na so gut wie keine dialysierbaren Substanzen vorhanden sind, geht nach Einw. von Pankreassaft nach 4 Tagen ca. der vierte Teil der angewandten Substanz ins Dialysat über. Die Art der Veränderung durch Einwrkg. des Pankreassekretes — ob eine Umwandlung des Eiweiſs in Albumosen und Peptone, oder ob eine Spaltung der Nukleïnsäure

vorliegt, ist bis jetzt nicht entschieden. — Bei Einwrkg. von Pankreas- u. Darmextrakten (vom Rind) auf α-thymonukleïnsaures Na trat rasch Verflüssigung und Abspaltung freier Purinbasen auf. Die völlige Aufspaltung der Nukleïnsäure erfolgt demnach erst jenseits der Darmwand. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 452—57. 25/4. [15/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Y. Uyeda, *Ein neuer Nährboden für Bakterienkulturen.* Das *Mannan* aus der Wurzel der Konyakupflanze, das in Japan in Form von Gallerttafeln als Nahrungsmittel dient (vgl. KATAYAMA, Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 433; C. **1905**. I. 1508), wurde vom Vf. herangezogen, um verschiedene Bakterienauflagerungen, sowie deren Form, Farbe und Verflüssigungsvermögen zu beobachten. Es wird das Verhalten zahlreicher Bakterienarten auf käuflichen Konyakutafeln bei 16, bezw. 30°, sowie bei Stichkulturen in Konyakugallerte (1 Tl. Wurzelpulver + 25 Tle. W.) beschrieben. (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan **1**. 59—68. 21/4.) MACH.

Y. Uyeda, *Bacillus Nicotianae, Sp. nov.; die Ursache der Tabakwelkkrankheit oder Schwarzbeinigkeit in Japan.* Vf. gelang es, die genannte Krankheit auf die Einw. eines neuen, dem Bacillus Solanacearum ERWIN F. SMITH ähnlichen Bacillus zurückzuführen. Es werden die Symptome der Krankheit, die anatomischen Veränderungen der Wirtspflanze und Morphologie und Physiologie des Mikroorganismus beschrieben. Von den Eigenschaften des Bacillus ist hervorzuheben, daſs er auf vielen Nährsubstraten einen schwarzen oder grauschwarzen Farbstoff erzeugt und Trypsin und Tyrosinase, wahrscheinlich auch Cytase ausscheidet. Nicotiana rustica wird nicht, einige Varietäten von Nic. tabacum nur schwer angegriffen. Ein Schutzmittel gegen die Krankheit ist Frühpflanzung, Brennen und Austrocknung des Bodens wirken günstig, CS_2 und Ätzkalk sind mehr oder weniger brauchbar. N-reiche Düngung disponiert die Pflanzen zur Krankheit, K_2O-Düngung nicht. (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan **1**. 39—55. 21/4.) MACH.

Emil Abderhalden und **Yutaka Teruuchi,** *Kulturversuche mit Aspergillus niger auf einigen Aminosäuren und Peptiden.* Vff. untersuchten, ob die verschiedenartigen synthetischen Polypeptide in gleicher Weise von Aspergillus niger als Nahrung benutzt werden, wie die Aminosäuren, und ob sich in Bezug auf das Wachstum bei verschiedenen Peptiden Unterschiede zeigen. Nach 7-tägigem Verweilen im Brutraum wurde die auf der mit dem betreffenden Peptid versetzten Nährlsg. wachsende Pilzmasse gesammelt, bei 100° getrocknet u. gewogen. Für das Wachstum sehr geeignet erwiesen sich Glykokoll, Glycylglycin, Triglycin (bei allen Verss. wurde einer 0,05 g N-Menge entsprechende Menge Substanz der Nährlsg. zugefügt), auch Glycinanhydrid und die entsprechenden Alaninverbb. — Glycylalanin, Leucylglycylglycin, Aminobutyrylaminobuttersäure A scheinen am wenigsten geeignet gewesen zu sein. Die Menge der gebildeten Oxalsäure erwies sich im allgemeinen als der gewachsenen Masse an Pilzrasen entsprechend. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 394—96. 25/4. [11/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) RONA.

S. Machida, *Über den Einfluſs von Calcium- und Magnesiumsalzen auf gewisse Bakterienwirkungen.* Es wurde die Beeinflussung der NH_3-Bildung im Harn und in durch faulenden Harn infizierten Peptonlsgg. durch Zugabe von 0,3% $CaCl_2$, $MgCl_2$, NaCl, bezw. NH_4PO_4, die Einw. von $CaSO_4$, $MgSO_4$ und Na_2SO_4 auf infizierte Peptonlsg., die von $Ca_3(PO_4)_2$, bezw. Na_2HPO_4 auf eine mit verschiedenen

Fäulnisbakterien geimpfte Nährlsg., die Veränderungen, welche die N-Verbb. einer mit Sojabohnenkuchen versetzten Bodenprobe unter dem Einfluſs von 0,3% $CaCl_2$, $MgCl_2$, NaCl und KH_2PO_4 nach längerem Stehen erfahren, sowie endlich die Wrkg. von $CaCO_3$, bezw. $MgCO_3$ auf die Nitratbildung in einem mit Gartenboden infizierten, mit Nährlsg. getränkten Quarzsand studiert. Aus seinen Unterss. folgert Verfasser: 1. Ca-Salze vermögen die Fäulnis gewisser Materialien zu hemmen, während Mg-Salze sie begünstigen. — 2. Tricalciumphosphat kann von einigen Fäulnisbakterien als P_2O_5-Quelle verwertet werden; wahrscheinlich können auf diese Weise auch unl. Phosphate des Bodens assimilierbar gemacht werden. — 3. Magnesiumcarbonat begünstigt die *Nitrifikation* viel mehr als Calciumcarbonat. (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan **1**. 1—12. 21/4.) MACH.

Y. Kozai, *Über die bakterizide Wirkung des phenylpropiolsauren Natriums.* Nach BULLING (Münch. med. Wchschr. **1904** u. **1905**) können tuberkulöse Affektionen mittels Lsgg. des phenylpropiolsauren Natriums bedeutend reduziert werden. Verss. mit Bakterien ergaben, daſs das Salz in 3%ig. Lsg. bei 3-stdg. Einw. auf die meisten der geprüften Arten eine stark bakterizide Wrkg. ausübte. 3- und 5%ig. Lsgg. wirkten noch stärker. Sporenbildende Bakterien sind aber selbst nach 24-stdg. Einw. einer 3%ig. Lsg. noch entwicklungsfähig, Bac. subtilis auch bei Anwendung von 5%ig. Lsg. Eine 0,15%ig. Lsg. der Na-Salze von *Phenylpropionsäure* und *Zimtsäure* verhinderte das Wachstum nicht, wirkte aber meistens etwas hemmend im Vergleich zu phenylessigsaurem Natrium, während phenylpropiolsaures Natron je nach der Bakterienart teils schwächer, teils stärker hemmend als die genannten Na-Salze wirkten. Da anzunehmen ist, daſs die Giftwrkg. bei Ersatz der COOH-Gruppe durch eine CHO-Gruppe erhöht wird, wurde auch der von CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3664; C. **1903**. II. 1311) näher studierte *Phenylpropiolaldehyd*, $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CHO$, und der *Zimtaldehyd* herangezogen. Von beiden wirkte eine 0,04%ig. Lsg. entwicklungshemmend auf eine Reihe von Bakterien, auf andere dagegen nicht. Bei 0,03% war die bakterizide Wrkg. schon weit schwächer. (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan **1**. 69—72. 21/4.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Hartley, *Apparat zum Trennen der Mineralien mittels schwerer Lösungen.* Das Glasgefäſs besteht aus einer ca. 22 cm langen Glasröhre *A*, die in der Mitte eine Einschnürung hat und am unteren Ende durch einen Glashahn mit weiter Bohrung verschlossen ist. In diese Röhre wird die schwere Fl. und das zu trennende Pulver gebracht. Nach erfolgter Scheidung wird ein Stopfen mit einer Kapillare *B* in die Röhre eingesetzt, so daſs *B* mit seinem verdickten Ende in die eingeschliffene Einschnürung von *A* paſst. Man kann nun durch öffnen des Hahnes die Fl. und die gesunkenen Teilchen ablaufen lassen, in den unteren Teil eine Verdünnungsflüssigkeit bringen und denselben auswaschen etc. (Geological Magazine **14**. 69—71; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 160. 21/4. Ref. BUSZ.) HAZARD.

O. Mügge, *Zur Hemiedrie des Sylvins.* Aus konz. KCl-Lösung, die mehrere Jahre im Zimmer gestanden hatte, schieden sich Kristalle aus, an denen die plagiedrische Hemiedrie (bis jetzt nur aus Ätzfiguren gefolgert) direkt beobachtet werden konnte. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 259—61. 1/5.) HAZARD.

Erich Kaiser, *Die Kristallform des Magnetkieses.* Aus den magnetischen

Unterss. von P. WEISS (Zürich) folgert Vf., daſs der Magnetkies dem rhombischen System angehört. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 261—65. 1/5. Gieſsen.) HAZARD.

Hj. Sjögren, *Über kristallisierten Pyrochroit von Långban*. Zusammen mit gediegen Blei, das Klumpen von mehreren kg Schwere bildete, mit etwas Cu, viel Schwerspat, gelbem Pyroaurit, einem barysilithähnlichen Mineral und schwarzem, erdigem Manganit kommt der Pyrochroit in mit Kalkspat gefüllten Sprüngen des gewöhnlichen Långbanerzes vor. Der Manganit ist Umwandlungsprod. des Pyrochroits. Letzterer bildet Säulen und Nadeln mit deutlichem, basalem Blätterbruch. Die bei Tageslicht lichthimmelblauen, bei Lampenlicht rötlichvioletten Kristalle werden bei beginnender Verwitterung braun. MAUZELIUS fand 77,3 MnO, 0,4 FeO, 1,7 MgO, Spur CaO, 20,9 H_2O. D. 3,2435. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **27**. 37; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 166—67. 21/4. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

E. Casoria, *Über ein neues wasserhaltiges Aluminiumkaliumphosphat*. In einer groſsen Höhle des Alburnoberges bei Controne, Provinz Salerno, wurde Fledermausguano gefunden u. unter demselben ein Lager des neuen Minerals. Letzteres ist ein weiſses Pulver, fühlt sich fettig an, ist in W. unl., ebenso in Essigsäure, ll. aber in HCl, HNO_3 oder in Ammoniumcitratlsg. Aus der Zus. 37,10 P_2O_5, 0,36 SiO_2, 22,89 Al_2O_3, 1,17 Fe_2O_3, 8,04 K_2O, 0,02 Na_2O, 0,61 NH_3, 7,87 H_2O bei 100°, 21,29 Glühverlust schlieſst Vf. auf die Formel $(PO_4)_3Al_2K_2H + 7H_2O$ und möchte die Substanz *Palmerit* nennen. Dazu bemerkt ZAMBONINI, daſs sich aus der Analyse die Formel $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 19H_2O$ oder $H_2KAl_2(PO_4)_3 \cdot Al(OH)_3 + 7H_2O$ ergibt, und daſs eine ganz ähnliche Substanz von CARNOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 152) aus Misserghin (Algerien) beschrieben worden ist. (Annali R. Scuola Sup. di Agricoltura di Portici **1904**. 6/9.; Z. f. Kristall. **42**. 87. 24/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Anton Pauly, *Zur mikroskopischen Charakterisierung des Sarkoliths*. Material vom Vesuv. Tetragonal (1 : 0,8836), gute Spaltbarkeit nach (110), einachsig, deutlich optisch-positiver Charakter, starke Licht- und Doppelbrechung, Härte 5—6, D. 2,7. Gelatiniert mit HCl, schmilzt vor dem Lötrohr leicht zu weiſsem Email. Aus der Zus. 39,34 SiO_2, 21,63 Al_2O_3, 33,70 CaO, 0,36 MgO, 4,43 Na_2O, Sp. K_2O schlieſst Vf. auf die Formel $Ca_3Na_2Al_2Si_3O_{12}$ oder, da sich Na und K zu vertreten und dementsprechend zu variieren scheinen, $3(CaNa_2)Al_2Si_3O_{12}$. Die sonst sehr ähnlichen Mizzonit und Melinophan haben niedrigere Brechungsexponenten und negative Doppelbrechung. Vom Wollastonit, Spodumen, Glaukophan u. Lawsonit unterscheidet den Sarkolith seine Einachsigkeit, sowie der negative optische Charakter des Wollastonits und Glaukophans. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 266 bis 270. 1/5. Wien.) HAZARD.

G. D'Achiardi, *Über einige Mineralien aus den turmalinführenden Gängen des Granits von S. Piero in Campo (Elba)*. Als neu für den Fundort werden Pyrit u. Mispickel beschrieben. Der *Stilbit* (hauptsächlich von Fonte del Prete) hatte folgende Zus.: 57,91 SiO_2, 15,85 Al_2O_3, Sp. Fe_2O_3, 7,88 CaO, Sp. MgO, 0,68 K_2O + Na_2O, 2,73 H_2O zu 110°, 15,64 Glühverlust. (Processi Verbali Soc. Toscana di Scienze Natur. in Pisa **14**. 89—96; Z. f. Kristall. **42**. 75. 24/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

E. H. Kraus u. **W. F. Hunt**, *Das Vorkommen von Schwefel und Cölestin bei Maybee, Michigan*. (Z. f. Kristall. **42**. 1—7. — C. **1906**. I. 1185.) ETZOLD.

Bäckström, *Die Eisenerzfelder von Ekströmsberg und Mertainen*. Das Ekströms-

bergfeld liegt 30 km östlich von Kirunavara, mifst 50—55000 qm u. soll 100000000 t Erz enthalten. Das Erz ist Magnetit und Hämatit, ersterer im Durchschnitt mit 64,60 Fe und 1,20 P, letzterer mit 61,09 Fe und 1,44 P. Dieses Erz steht mit kalihaltigen Quarzporphyren u. Porphyriten in Verb., die Ergufsgesteine sind. Das Mertainenfeld liegt 29 km südöstlich von Kirunavara, ist 8—10000 qm grofs und enthält phosphorarmen Magnetit in Form von Erzbreccien mit einzelnen grofsen reinen Ausscheidungen. Auch dort ist Porphyr in der Nähe, an dessen Grenzen vielleicht grofse reine Erzmassen zu erwarten sind. Der Porphyr ist Syenitporphyr mit starker pneumatolytischer Metamorphose. Der Oligoklasfeldspat ist meist umgewandelt (Skapolith), daneben stellt sich Biotit- u. Titanitbildung ein. Vf. meint, die Eisenmassen seien genetisch mit den Porphyreruptionen verbunden, seien pneumatolytisch entstanden durch Aufsteigen von flüchtigen Chloriden und Fluoriden von Fe, P und Ti, die sich nahe der Oberfläche mit W. zers. hätten. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **26**. 180—85; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 231. 21/4. Ref. DEECKE.) HAZARD.

L. Colomba, *Petrographische und mineralogische Beobachtungen über die Rocca di Cavour.* Der granitoidische Gneifs des in der piemontesischen Ebene gelegenen Hügels wird von Quarz- und Orthoklasgängen durchsetzt. Mit dem Orthoklas associiert oder in ihn eingelagert kommt *Adular* von folgender Zus. vor: 63,77 SiO_2, 19,66 Al_2O_3, 0,47 CaO, 15,24 K_2O, 0,67 Na_2O. (Atti R. Accad. delle Scienze di Torino **39**. 829—38; Z. f. Kristall. **42**. 65. 24/4. Ref. ZAMBONINI.) HAZARD.

E. Casoria, *Über die chemischen Veränderungen, welche die vesuvischen Laven durch Berührung mit Seewasser erleiden.* Das NaCl wirkt bei längerer Berührung namentlich auf den Leucit der Laven ein, und zwar wird das K durch Na ersetzt, so dafs ein zeolithartiges Mineral entsteht. Auf den Augit ist das Seewasser ohne Wrkg. Von den Analysen gibt 1. die Zus. der zeolithartigen Substanz aus der Lava von Calastro, 2. die Zus. derselben Substanz aus der Lava von Grenatello bei Portici:

	SiO_2	Al_2O_3 + FeO, Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverl.	Summe
1.	51,38	27,90	5,45	1,69	2,55	7,08	3,87	99,92
2.	51,93	26,09	3,50	1,17	0,64	11,02	5,58	99,93

(Annali R. Scuola Sup. di Agricoltura di Portici **1904**. Sep. v. Vf.; Z. f. Kristall. **42**. 87—88. 24/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

F. Eckhardt, *Senkrecht hängender Spindelcylinder.* Die Cardanische Aufhängungsvorrichtung ist neuerdings von HAYEK bei der Konstruktion eines Spindelcylinders benutzt worden, nachdem schon PODA (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 22; C. **1901**. I. 475) und im Anschlufs hieran HEIM (Z. f. angew. Ch. **15**. 1118; C. **1902**. II. 1430) ganz ähnliche App. angegeben hatten. Vf. gibt die Abbildung eines gleich gebauten App., der schon seit 1887 in der PSCHORRschen Brauerei zum Gradieren des fässigen Bieres benutzt wird. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 265—67. 27/4.) WOY.

Edmund Graefe, *Kalorimeter zur Heizwertbestimmung von Gasen.* Der GRAEFEsche App. soll einen handlichen u. billigen Ersatz für das JUNKERSsche Kalorimeter gewähren und besonders bei Heizwertbestst. von Leucht-, Koksofen-, Schwel- und Destillationsgas, sowie mit Hilfe einer kleinen Abänderung auch zur Bewertung

heizarmer Gase, wie Generator- und Dawsongas, Verwendung finden. Das Prinzip des App. ist dasselbe, wie es HEMPEL (Z. f. angew. Ch. **14.** 713; C. **1901.** II. 442) beschreibt, nur daſs hier nicht die Zündung durch ein Wasserstoffflämmchen und die Verbrennung unter O-Zufuhr erfolgt. (Verf. und App. und dessen Vorteile sind im Original beschrieben.) (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1.** 320—22. 15/3.) BLOCH.

Hansen, *Der Stärkewert als Grundlage der Futterberechnung in Kontrollvereinen.* Die Ermittlung des Futteraufwandes ist der schwierigste Teil der Arbeit der Milchkontrollvereine und hierin liegt die schwächste Seite der ganzen Organisation. Zwei Systeme stehen sich hier gegenüber: Die dänische Methode der Rechnung nach Futtereinheiten und die Geldwertrechnung. Beide Methoden haben groſse Schattenseiten, die Vf. eingehend bespricht. Vf. macht den neuen Vorschlag, den Futteraufwand unter Benutzung der von KELLNER vorgeschlagenen Stärkewerte zu bestimmen, und zwar in der Weise, daſs angegeben wird, wieviel kg Milch und Fett, resp. Butter mit 100 kg Stärkewert von den einzelnen Kühen produziert sind, und setzt die Vorteile dieser Rechnungsweise auseinander. (Milch-Ztg. **35.** 181—83. 21/4. Bonn.) WOY.

H. Baubigny, *Bestimmung des Kadmiums in einem flüchtigen oder organischen Salz.* (Vergl. S. 1509). Ist das Kadmiumsalz, welches aus seiner Lsg. durch H_2S ausgefällt wird, flüchtig, wie z. B. das Chlorid oder Bromid, so gibt der Teil des Salzes, welcher durch das Sulfid mit niedergerissen wird, Veranlassung zu einem Verlust, wenn dieses Sulfid einer etwas zu hohen Temperatur ausgesetzt wird. Es genügt bereits, daſs die Lsg. des Sulfats, selbst wenn mit H_2SO_4 stark angesäuert ist, eine geringe Menge von HCl oder HBr oder von irgend einem Chlorid oder Bromid enthält, um eine Einäscherung des Filters zusammen mit dem Sulfidnd. praktisch unausführbar zu machen. In diesem Falle verfährt Vf. wie folgt. Man spritzt den ausgewaschenen, noch feuchten Sulfidnd. vom Filter wieder ab, gieſst die Fl., sobald der Nd. sich abgesetzt hat, auf das Filter zurück und verascht letzteres, in dem sich nur noch eine sehr geringe Menge Sulfid und demnach nur noch Spuren des flüchtigen Salzes befinden, in der l. c. angegebenen Weise. Man vereinigt darauf den Glührückstand mit dem übrigen Sulfid und überführt die M. in das Sulfat. — Enthält das Kadmiumsalz eine organische S., so versetzt man die Lsg. mit einem starken Überschuſs von H_2SO_4 u. filtriert, wenn die S. unl. ist, diese ab und wäscht sie mit angesäuertem W. aus. Man gelangt so, sei die S. unl. oder l., zu einer schwefelsauren Lsg. von Kadmiumsulfat, die man in der angegebenen Weise weiter verarbeitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 959—61. [25/4.*].) DÜSTERBEHN.

Carl Neuberg, *Notiz über die Reaktion von Cholesterin mit δ-Methylfurfurol.* Die vom Vf. in Gemeinschaft mit **Dora Rauchwerger** angegebene Rk. auf Cholesterin (Festschrift für ERNST SALKOWSKI 279; C. **1904.** II. 1434) kann nicht zur Unterscheidung von Cholesterin und Phytosterin verwendet werden. Phytosterin aus Baumwollsamenöl gab den gleichen Ausfall der Probe wie gewöhnliches Cholesterin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47.** 335. 25/4. [27/2.] Berlin. Abt. d. Patholog. Inst.) RONA.

O. Schmatolla, *Zur Wertbestimmung des Glycerins.* Von den bisherigen Prüfungsmethoden für reines Glycerin scheint nur die Silberprobe fast immer genaue Resultate zu liefern, doch ist es ratsam, dieselbe mit den doppelten Mengen als wie im D. A.-B. IV. angegeben bei 75° auszuführen. Daneben empfiehlt es sich, noch folgende Proben anzustellen: Werden 5 ccm Glycerin mit ca. 5 ccm W. und ca. 5 Tropfen Phenolphtaleïnlsg. vermischt, so muſs 1 Tropfen Kalkwasser eine deutliche, sich während einiger Minuten haltende Rotfärbung hervorrufen. In

der gleichen Mischung von Glycerin und W., welche mit 1 Tropfen einer 1%ig. Kongorotlsg. versetzt ist, mufs 1 Tropfen $^1/_{10}$-n. HCl einen vollständigen Farbenumschlag bewirken. — Zur Prüfung auf Metalle versetzt man 10 ccm Glycerin in etwa 0,5—1 cm dicker Schicht in einem Becherglase mit einigen Tropfen H_2S-Wasser oder, da nur Eisen in Betracht kommt, mit Tanninlsg.; es darf keine Veränderung hervorgerufen werden. — Zur Unterscheidung von raffinierten und destillierten ist die Best. des Aschengehaltes am sichersten, der im destillierten Glycerin 0,1% nicht überschreiten darf. (Pharm. Ztg. **51**. 363. 21/4. Lab. von Theodor Teichgräber. Berlin.) Dittrich.

Adolf Jolles, *Zur quantitativen Bestimmung des Acetons.* Die Methode, die genaue Resultate ergibt, beruht auf der Addition von Natriumdisulfit an Aceton: $CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + NaHSO_3 = CH_3\cdot C(OH)(SO_3Na)\cdot CH_3$. Man versetzt die zu bestimmende Acetonlsg. mit 3—4-fachem Überschufs an titriertem Disulfit u. titriert nach 30-stdg. Stehen mit Jodlsg. zurück. Je 1 Mol. verbrauchtem Disulfit entspricht 1 Mol. Aceton. — Die Rk. zwischen Aceton u. Disulfit verläuft viel träger als bei den Aldehyden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1306—7. 21/4. [3/3.].) Bloch.

D. Ackermann, *Nachweis von Guanidin.* Das Benzolsulfoguanidin ist für den Nachweis des Guanidins neben Arginin zu empfehlen. Darst.: 3 g Guanidincarbonat in 30 ccm W. werden mit 6 ccm 33%ig. NaOH und 4 ccm Benzolsulfochlorid unter Schütteln erwärmt, beim Abkühlen scheiden sich die weifsen Kristallnadeln von *Benzolsulfoguanidin* aus. Wird aus sd. W. und sd. A. umkristallisiert, F. 212°, in 100 ccm W. 0,02 g l. — Arginin gibt die swl. Benzolsulfoverb. nicht. Für die Anwendung des Verf. wird es sich empfehlen, die durch Ag und Ba fällbare „Argininfraktion" der Eiweifsprodd. darzustellen und, falls gröfsere Mengen Arginin zu erwarten sind, diese als Pikrolonat zu entfernen, ehe man das Benzolsulfochlorid einwirken läfst. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 366—67. 25/4. [5/3.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) Rona.

Carl Arnold, *Über zwei Methoden der quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers.* Die von Glassmann (S. 875) vorgeschlagene quantitative *Bestimmung* der Glucose mittels alkal. Quecksilbercyanid-, bezw. Quecksilberjodid-Jodkaliumlsg. ist in der vorliegenden Form für kreatininhaltige Harne nicht anwendbar, da Kreatinin alkal. Quecksilberjodid-Jodkaliumlsg. in der Kälte, alkal. Quecksilbercyanidlsg. in der Wärme reduziert. Vf. ist damit beschäftigt, eine quantitative Best. des Kreatinins im Harn auszuarbeiten, welche sich auf diese Eigenschaft stützt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1227—28. 21/4. [14/3.] Hannover. Chem. Inst. der tierärztlichen Hochschule.) Schmidt.

Marion, *Optische Bestimmung des Gliadins in frischen Getreidemehlen.* Man digeriert 10 g Mehl mit 50 ccm A. von 73° in einem mit Kautschukstöpsel verschlossenen Kolben $^1/_4$ Stunde im Wasserbade von 40—45° unter öfterem kräftigem Schütteln, läfst auf 15—20° abkühlen, schüttelt jetzt mit höchstens 0,8 g Tierkohle 1—2 Minuten lang, filtriert und polarisiert die Fl. im 200 mm-Rohr. Ist a die abgelesene Ablenkung in Minuten, so ist % Gliadin = 0,0722 a. Die Ablesung mufs sehr genau erfolgen, dann gibt diese Methode aber recht gute Ergebnisse. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 134—36. 15/4. Nantes Manufactur Lefèvre-Utile.) Woy.

Cecil H. Cribb, *Über holländischen Käse.* Vf. hat in letzter Zeit mehrfach Proben von holländischem Käse angetroffen, die nur in ganz geringfügiger Menge Fett enthielten. Darauf hat Vf. sich mit Importhäusern für holländischen Käse in

Verb. gesetzt u. von ihnen 18 verschiedene Käsesorten erhalten, die alle am Markt vorhandenen Sorten holländischen Käse umfassen. Unter diesen Sorten liefsen sich deutlich 3 Klassen unterscheiden. Die erste Klasse, aus 9 Proben bestehend, hatte 1,64—5,36% Fett, die zweite, 7 Proben, 12,45—18,37% Fett, die dritte, 2 Proben, 24,4—27,9% Fett. Der Preis ging mit dem Fettgehalte gleich. In der Literatur fand Vf. den Fettgehalt in holländischem Käse zu 19—33% angegeben, nur PEARMAIN und MOOR (The Analyst **19**. 145) erwähnen eine Analyse mit 10,6% Fett. Mithin scheint sich in der Fabrikation von holländischem Käse eine grofse Änderung vollzogen zu haben, da jetzt auch Magermilch zu Käse verarbeitet wird, ohne dafs das Produkt in seiner Bezeichnung eine Änderung erfahren hätte. Da holländischer Käse aus Magermilch durch den Mangel an Fett entschieden an Nährwert minderwertiger ist, aufserdem aus dem gleichen Grunde sein W. viel schneller abgibt und fast steinhart wird, sieht Vf. in einem Verkauf derartiger Käsesorten ohne Deklaration der Herkunft aus Magermilch eine betrügerische Handlung u. verlangt gesetzliche Mafsnahmen. (The Analyst **31**. 105—11. April. [7/2.].) WOY.

M. Siegfeld, *Beiträge zur Beurteilung der Butter.* Im Anschlufs an eine frühere Arbeit (Milchwirtschaftliches Centralblatt **1**. 155—71; C. **1905**. I. 1436) teilt Vf. die Ergebnisse weiterer Unterss. über die Zus. der Butter aus den Molkereien Esenz und Hameln mit. Die RM.-Zahl in der Butter von Esenz ist, wie früher, am höchsten im April und Mai, sie sinkt im Oktober und steigt dann wieder, nur sinkt sie 1904 und 1905 nicht so tief wie früher, offenbar durch Einflufs anderer Fütterung oder Haltung der Kühe. Butter von Hameln gibt, wie früher nur im Oktober und November starke Steigerung der RM.-Zahl, offenbar infolge Rübenfütterung. Die Grenzen für die POLENSKEsche Zahl müssen auch nach der vorliegenden Unters. erweitert werden; insbesondere wird sie erhöht bei Fütterung von zuckerhaltigen Substanzen oder Kokoskuchen. Sie ist daher zurzeit nur mit Vorsicht anzunehmen, gibt aber wertvolle Anhaltpunkte für die Beurteilung der Butter. — Weniger von Bedeutung ist das mittlere Mol.-Gew. der nicht flüchtigen Fettsäuren, deren Grenzwerte weit auseinander liegen, und auch die VZ. Die „Differenzzahl" schwankt ebenfalls stark und kann nach den Erfahrungen des Vfs. nicht zur Beurteilung von Butter dienen.

Aus den Unterss., deren Resultate tabellarisch und graphisch zusammengestellt sind, folgt, dafs die VZ. mit der RM.-Zahl steigt, dafs dagegen die Jodzahl u. das mittlere Mol.-Gew. der nicht flüchtigen Fettsäuren mit steigender RM.-Zahl sinken. Beziehungen zwischen Jodzahl und dem Mol.-Gew. der nicht flüchtigen Fettsäuren sind erkennbar, aber nicht so eng, wie THORPE annimmt. — Die RM.-Zahl ist also mafsgebend für alle anderen u. mithin das wichtige Kriterium für Butterfett, ohne deren Best. eine Butter nie beanstandet werden sollte. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 145—64. April. Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.) DITTRICH.

Friedrich Eschbaum, *Über die Unterscheidung der verschiedenen Arten von Zucker im Harn.* Vf. zeigt, auf welche Weise man mit Hilfe der Reduktions-, Osazon-, Gärungsprobe, der Polarisation und der Resorcin- und Orcinspezialprobe die im Harn sich findenden Zuckerarten, Glucose, Lävulose, Laktose, Pentose und die gepaarten Glucuronsäuren voneinander unterscheiden kann. Die Reduktionsprobe fällt bei sämtlichen 5 Subsanzen, die Osazonprobe nur bei der Glucose, Lävulose u. Pentose, die Gärungsprobe nur bei der Glucose u. Lävulose positiv aus. Wegen der grofsen Löslichkeit des Laktosazons versagt die Osazonprobe bei der Laktose. Die Laktose gärt erst nach 24-stdg. Einw. der Hefe. Glucose und Laktose drehen nach rechts, Lävulose und gepaarte Glucuronsäuren nach links. Für die polarimetrischen Unterss. empfiehlt Vf. den Polarisationsapp. mit Keilkompensation.

Die *Osazonprobe* wird in der vom Vf. modifizierten Form wie folgt ausgeführt. 5 Propfen Phenylhydrazin, 20 Tropfen Eg. und ca. 3 ccm Harn werden in einem Reagensglase über einer kleinen Flamme erhitzt und, vom Moment des Kochens ab gerechnet, 1 Min. im Sieden erhalten, dann sofort 22 Tropfen Natronlauge zugesetzt, noch einmal aufgekocht und 2 Stunden bei Seite gesetzt. Nun wird, ohne zu erschüttern, so viel abgegossen, dafs nur noch ein Tropfenrest zurückbleibt. Diesen letzten Tropfen bringt man auf einen Objektträger u. betrachtet ihn bei schwacher Vergröfserung. Der Tropfen mufs sauer reagieren. Benutzt wird zweckmäfsig ein TK-Tropfglas mit 5 mm Abtropffläche. — Zur Vornahme der *Orcinrk. auf Pentose* bringt man 0,03 g fein pulverisiertes Orcin in ein 10 g-Glas mit Glasstöpsel, füllt das Glas mit HCl, D. 1,19, an u. gibt nach eingetretener Lsg. 1 Tropfen (TK-Tropfglas) einer vierfach verd. Eisenchloridlsg. hinzu. Von diesem stets frisch zu bereitenden Reagens bringt man etwa die Hälfte in ein Reagensglas, gibt höchstens 2 ccm Harn hinzu, mischt, stopft mit Watte zu, erhitzt bis fast zum Sieden und stellt bei Seite. Bei Ggw. von Pentose tritt allmählich eine smaragdgrüne Farbe auf, die bald in Dunkelgrün übergeht. (Apoth.-Ztg. **21**. 330—31. 28/4. 344—46. 2/5. [23/3*.] Vortrag auf d. Berliner Apoth.-Verein.) Düsterbehn.

C. Reichard, *Über neue Cocainreaktionen.* (Vgl. S. 974.) Wird etwas fein zerriebenes Cocainchlorhydrat mit 1 Tropfen $SnCl_2$-Lsg. befeuchtet, die entstehende farblose Fl. so lange mit konz. Natronlauge versetzt, bis die anfängliche käsige Ausscheidung wieder gel. ist, die M. eingetrocknet und erhitzt, so färbt sich der Trockenrückstand beständig grau bis tiefschwarz, je nach der Menge des vorhandenen Alkaloids. *Morphin* verhält sich gegen diese alkal. $SnCl_2$-Lsg. genau wie Cocain, dagegen zeigen die beiden Alkaloide gegen eine alkal. Zinnsäurelsg. ein verschiedenes Verhalten. Während Morphin geschwärzt wird, verhält sich Cocain diesem Reagens gegenüber völlig passiv. — $SbCl_3$ + Natronlauge reagieren auf das Cocain in gleicher Weise, aber weniger intensiv, als $SnCl_2$ + Natronlauge. — Wird ein Gemisch von Cocain, bezw. Morphin mit weifsem Quecksilberpräzipitat, $HgClNH_2$, nach Zusatz von 1 Tropfen Natronlauge erhitzt, so färbt sich das cocainhaltige Gemisch gelb, das morphinhaltige intensiv schwarz. — Breitet man fein pulverisiertes $HgCl_2$ in dünner Schicht auf einer Porzellanplatte aus, trägt an verschiedenen Stellen dieses Pulvers Kriställchen von Cocainchlorhydrat ein und versetzt die M., ohne sie umzurühren, mit einigen Tropfen Natronlauge, so treten in dem gelben HgO an den alkaloidhaltigen Punkten dunkelrote, braunrote, bisweilen fast schwärzliche Kristalle auf. Wird die Reaktionsm. erwärmt, so nimmt die Umgebung der Kristalle eine ebenfalls rötliche Färbung an. Die Rk. ist weniger charakteristisch, wenn das $HgCl_2$ mit dem Cocainchlorhydrat innig gemischt wird. — Erwärmt man ein Gemisch von Ammoniumpersulfat und Cocainchlorhydrat gelinde mit etwas Natronlauge, so verwandelt sich die M., wenn sie trocken wird, mit fast explosionsartiger Heftigkeit in einen dunklen, roten oder rotbraunen Körper. — H_2O_2 reagiert mit Cocain nicht.

Wird die farblose Lsg. von Cocainchlorhydrat in 1 Tropfen konz. H_2SO_4 stark erhitzt, so erscheint am Rande des Tropfens einige Augenblicke lang eine dunkelblaue, manchmal auch violette bis schwärzliche M.; beim Erkalten nimmt die Fl. dann eine bleibende dunkle Farbe an. — HNO_3 verwandelt das Cocainchlorhydrat beim Erwärmen in eine Art farblosen, glänzenden Firnis, der sich in $SnCl_2$ + Natronlauge löst, ohne aber die eingangs erwähnte Farbenrk. zu geben. — Wie HNO_3 verhält sich auch HCl; wird der farblose Firnis mit $SnCl_2$ erhitzt, so tritt eine intensive blauschwarze Färbung auf. — Wird ein Gemisch von Cocainchlorhydrat und Natriumbisulfit mit einigen Tropfen W. und HNO_3 eingetrocknet, der Rückstand mit konz. Natronlauge erhitzt und darauf mit NH_3 versetzt, so entsteht,

besonders beim Erhitzen, eine blaue, dunkelblaugraue oder graue Färbung. — Wird etwas Cocainchlorhydrat mit 1 Tropfen konz. Wismutchloridlsg. erhitzt, so bildet sich eine farblose, harzige M., die auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge weißes Wismuthydroxyd abscheidet, während Morphinchlorhydrat bei der Einw. von Wismutchloridlsg. sofort eine amorphe, intensiv rotbraun gefärbte M. bildet. (Pharm. Centr.-H. **47**. 347—53. 3/5.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Theodor Meyer, *Die neuesten Fortschritte im Bleikammerprozeß.* (Vgl. LÜTY, Z. f. angew. Ch. **18**. 1253; C. **1905**. II. 523; KAUFFMANN, Z. f. angew. Ch. **18**. 1628; C. **1905**. II. 1468; NEUMANN, S. 100 und 1578; SCHLIEBS, S. 408; HÜPPNER, S. 710; NIEDENFÜHR, S. 878; HARTMANN, BENKER, S. 975.) Vf. hebt die Vorzüge des Tangentialsystems gegenüber dem von LÜTY erwähnten Rundkammersystem ohne Tangentialprinzip hervor. Für die vorteilhafteste Stellung des Ventilators hält er die zwischen Glover und Kammern, da das Gasvolumen dort geringer ist als vor dem Glover, da ferner der Ventilator sich wegen des HNO_3-Gehalts der Gase als Säureproduktionsapp. betätigen kann, und die Abkühlung der Gase dort nicht schädlich ist. (Z. f. angew. Ch. **19**. 523—25. 23/3. [12/2].) BLOCH.

L. Friderich, *Die elektrochemische Darstellung der Salpetersäure.* Die Arbeit behandelt die theoretischen Verhältnisse bei der B. der N-O-Verbb., die durch andere Forscher bearbeitet worden sind, und die technischen Methoden der Darst. von HNO_3. (Mon. scient. [4] **20**. I. 332—40. Mai.) MEUSSER.

O. Boudouard, *Die Schlacken der Hochöfen.* Nach einigen allgemeinen Bemerkungen über den Wert, den Zweck, die Zus., Natur und Eigenschaften der Hochofenschlacken berichtet Vf. über seine Verss. zur Best. der Schmelzbarkeit der Kalksilikate u. -aluminate u. der Tonerdekalksilikate, wobei er sich der Methode der Best. der Sintertemperaturen bediente. Als Ausgangsmaterial wurden Gemische von Sand, weißem Marmor und calcinierter Tonerde von gleichmäßigem Feinheitsgrade benutzt, welche mit W. zu einer plastischen M. angestoßen wurden. Aus dieser M. stellte sich Vf. dreieckige Pyramiden von der Form der SEGERschen Kegel dar. Diese Pyramiden wurden zusammen mit SEGERschen Kegeln im Fletscher-, bezw. Devilleofen erhitzt und auf diese Weise die Sintertemperaturen der Versuchspyramiden, die praktisch als FF. gelten können, ermittelt.

Unter den Tonerdesilikaten, der F. der SiO_2 zu 1830° angenommen, erwies sich das Gemisch $10SiO_2 + Al_2O_3$ als am leichtesten schm. (1690°). Die Kurve der Kalksilikate ist ziemlich unregelmäßig; sie zeigt ein Maximum für $SiO_2 \cdot CaO$ und ein Minimum für $10SiO_2 \cdot 7CaO$. Nach RICHARDSON schm. die Di- und Tricalciumsilikate höher, als Pt; nach den Beobachtungen des Vf. schm. dagegen das Dicalciumsilikat sicher unterhalb 1500°, das Tricalciumsilikat bei der gleichen Temperatur, wie das Pt. Die Schmelzkurven der Kalksilikate und -aluminate zeigen, daß ein geringer Zusatz von SiO_2 oder Al_2O_3 zum Kalk genügt, um dessen F. beträchtlich herabzudrücken. Ein Zusatz von Kalk zur Tonerde tritt weniger deutlich in Erscheinung.

Die Resultate bezüglich der Schmelzbarkeit der Tonerdekalksilikate präzisieren und erweitern die Schlußfolgerungen von AKERMAN und GREDT. Die folgende Tabelle bezieht sich auf Tonerdekalksilikate, bei denen das Verhältnis des SiO_2-Sauerstoffs zum Basensauerstoff gleich 1 ist:

$\frac{Al_2O_3\text{-Sauerstoff}}{CaO\text{-Sauerstoff}}$	Gredt	Akerman	Boudouard
0	1570°	—	1460°
0,33	1439°	1267—1246°	1380°
1,0	1410°	1205°	1345°
1,50	1468°	1333—1290°	1370°
2,33	1613°	1537—1410°	—
3,0	>1671°	—	1510°

Den niedrigsten F. (1345°) zeigt in Übereinstimmung mit Gredt (1410°) das Tonerdekalksilikat aus 40,0 SiO_2, 22,7 Al_2O_3 und 37,3 CaO. Durch einen Zusatz von Al_2O_3 zu einem Kalksilikat wird die Schmelzbarkeit zuerst erhöht, dann erniedrigt. Je basischer ein Silikat ist, um so mehr Al_2O_3 mufs es enthalten, um schmelzbar zu sein. Bei einem SiO_2-Gehalt über 30% nimmt die Schmelzbarkeit bis zu 25% Al_2O_3 beträchtlich zu, um dann rasch zu fallen. Bei einem SiO_2-Gehalt von 30% ändert sich die Schmelzbarkeit bis zu 35% Al_2O_3 nur sehr wenig, nimmt aber weiterhin ziemlich rasch ab. Bei einem SiO_2-Gehalt unter 30% steigt die Schmelzbarkeit anfangs beträchtlich bis zu 50% Al_2O_3, um dann sehr rasch zu fallen. Die Kurven zeigen im allgemeinen 2 Minima. Die der Schmelzkurve der binären Verbb. entsprechende Schmelzfläche der Tonerdekalksilikate zeigt 2 Maxima, 1510 und 1500°, entsprechend den Silikaten $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2CaO$, bezw. $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 8CaO$, und 3 Minima, 1300, 1360 und 1390°, entsprechend den Silikaten $5,5SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaO$, $SiO_2 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8CaO$, bezw. $SiO_2 \cdot 5Al_2O_3 \cdot 9CaO$. — Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 137—48. 15/4. Lab. von Moissan.) Düsterbehn.

H. Ost, *Die Verwertung der Zuckerrübenschlempe nach dem Dessauer Verfahren.* (Vortrag vor dem Verband techn.-wissensch. Vereine zu Hannover.) 30% des N des Diffusionssaftes (Gehalt 0,2% an N) werden bei der Scheidung und Saturation ausgefällt und als Dünger (Scheideschlamm) nutzbar gemacht; 30—40% gehen beim Eindampfen des Saftes (noch ungenutzt) als NH_3 fort, 20% gelangen in die Melasse und schliefslich in sehr konz. Form in die Schlempe. Die dicke Schlempe enthält 4% N. Nahezu die Hälfte ihrer Trockensubstanz machen organ. Stickstoffverbb. aus, Betain (Trimethylglykokoll), Spaltungsprodd. des Eiweifses und Amine; sie sind sämtlich optisch-aktiv, in salzsaurer Lsg. stärker rechtsdrehend als in neutraler, erschweren in der Melasse die Ermittlung des Zuckergehaltes durch Polarisation und sind starke Melassebilder. Redner schildert die Bemühungen französischer Fabriken, diesen N der Schlempe als Methylamine, NH_3 und Methylchlorid, NH_3 und HCN nutzbar zu machen, die technische Lösung des Problems gelang jedoch erst 1894 der Dessauer Zuckerraffinerie dadurch, dafs sie ihr Hauptaugenmerk auf die Gewinnung von Cyanprodd. richtete, nämlich von *Cyannatrium* und zugleich *Ammoniumsulfat.*

Der Betrieb zerfällt in vier Abteilungen: 1. Die Destillation der Schlempe; sie erfolgt in liegenden Schamotteretorten und liefert Gase, Teer und Schlempekohle, welch letztere K_2CO_3 und fein verteilten C enthält und auf Pottasche verarbeitet wird. — 2. Das Überhitzen der Schlempegase. Die aus den Retorten abziehenden Gase bestehen aus Wasserdampf, CO_2, CO, H, CH_4, wenig schweren KW-stoffen, N, NH_3, Methylaminen und Methylalkohol; sie werden in einem durch Generatorgase auf 1000° gehaltenen Schamottesteinüberhitzer „cyanisiert“, es entsteht reichlich *Blausäure*, deren B. aber wissenschaftlich noch nicht erklärt werden kann. Von Einflufs auf deren Ausbeute sind der Gehalt der Gase an H, CH_4 und

H_2O; zu hohe Temperatur zerstört die Blausäure wieder; mit der B. der HCN verschwinden die Methylamine, der Gehalt an NH_3 bleibt aber ziemlich unverändert; das Gas, das den Überhitzer — in ihm findet sich reichlich C abgeschieden — verläfst, hat die Zusammensetzung: 7 Vol.-% HCN, 7% NH_3, 8% KW-stoffe (meist CH_4), 12% H, 18% CO, 24% CO_2 und 24% N und wird in einem Rohrsystem, das von den Retorten bis zur letzten Absorption unter Unterdruck steht, 3. zur Kondensation des Ammoniaks und der Blausäure durch Kühl-, Wasch- und Absorptionsapp. geleitet, die anfangs konz. Eisenvitriollsg. enthielten, wobei der „*Blauschlamm*", eine unl. *Ferrocyanammoniumverb.* von der Zus. $2NH_4Cy + FeCy_2$ oder $(NH_4)_6Fe \cdot [Fe(Cy_6)]_2$, erhalten wurde, daraus durch Schmelzen mit Na Cyannatrium. Jetzt wird die Blausäure direkt als *Cyannatrium* gewonnen. Die übrigbleibenden Gase kehren als Heizstoff zu den Retortenöfen zurück.

4. Herstellung der Verkaufsware. Das Cyanid kommt in geschmolzenen Kuchen oder in losen Kristallen als 98—100%ig. Cyankalium in den Handel, obwohl es fast immer Cyannatrium ist; sein Cyangehalt verhält sich zu dem der K-Verb. wie 100 : 75,3, also ist das „100%ige" Cyanid aus 75,3% NaCy u. 24,7% Fremdsalzen, Carbonat, NaOH, Cyanat und Chlorid zusammengesetzt; neuerdings kommen reine Präparate von 128—130%, auf KCy berechnet, in den Handel, da die Cyanidlsg. nun im Vakuum ohne erhebliche Zers. eingedampft und durch fraktionierte Kristallisation von Fremdsalzen (besonders Carbonat) getrennt werden kann. Beim KCy fällt beim Eindampfen zuerst das wl. wasserfreie KCy, dann K_2CO_3 aus, beim NaCy zuerst Na_2CO_3, dann $NaCy + 2H_2O$, über 30° jedoch wasserfreie Kristalle von NaCy.

Die überhitzten Gase enthalten Naphtalin und Acetonitril, welch letzteres dem NaCy als essigsaures Natrium beigemischt sein kann; ein Teil des Schlempestickstoffs geht in Pyridin über. — Redner schildert dann noch einen Braunkohlengaserzeuger, System Turk, streift den Übelstand der schlechten Gerüche des Teers, die auf die Reinigung der Abwässer gerichtete Sorgfalt und kommt in der Stickstoffbilanz zum Schlufs, dafs etwa $^1/_2$ des N der Schlempe verloren geht, $^1/_4$ als NaCN und ebensoviel als $(NH_4)_2SO_4$ gewonnen wird. (Z. f. angew. Ch. **19**. 609—15. 6/4.) Bloch.

Theodor Sedlmayr, *Gerste und Mälzerei in den Vereinigten Staaten.* Vf. fafst seine Beobachtungen in den Vereinigten Staaten dahin zusammen: Die amerikanischen sechszeiligen Gersten weichen und wachsen rascher u. vertragen höhere Temperaturen. Die Kastenmälzerei arbeitet hier günstiger und ökonomischer wie das Trommelsystem. Die Kastenmälzerei vermag Qualitätsresultate zu erzielen, die man auf der Tenne nur unter ganz günstigen Bedingungen erreichen kann, ganz abgesehen von besseren Ausbeuten u. gleichmäfsigem Betrieb durch 365 Tage. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 261—65. 27/4. Chicago.) Woy.

W. S. Williams, *Antimonverbindungen als Fixierungsmittel für Gerbsäure.* Vf. untersuchte den Verlauf der Antimonaufnahme durch tannierten Stoff aus äquivalenten Lsgg. der folgenden Antimonpräparate: Natriumantimonfluorid, $NaF \cdot SbF_3$, Brechweinstein, Natriumantimonyltartrat, $Na(SbO)C_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2H_2O$, „Froelichs Patentantimonsalz", $SbF_3Na_3(SbO)(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$, saures antimonylmilchsaures Natrium, „Antimonin", $[(SbO)(C_3H_5O_3)]_2Ca_3(C_3H_5O_3)_4 \cdot 2C_3H_6O_3$, Kaliumantimonoxalat, $Sb(C_2O_4K)_3 \cdot 6H_2O$. Es ergab sich, dafs die Fähigkeit der Tanninfixation bei den verschiedenen Antimonpräparaten proportional ist ihrem Gehalt an Antimonoxyd. Brechweinstein u. das entsprechende Na-Salz geben ihr Antimon langsam ab, schneller die Fluoride und Oxalate, am schnellsten die Laktate. Ein nachteiliger Einflufs der frei werdenden Säure ist (selbst bei den Fluoriden) kaum zu konstatieren; die dahin gehen-

den Angaben sind stark übertrieben. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 357—59. 30/4. [2/3.*] Boston. New-England.) PRAGER.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neuen Farbstoffe mit Bezug auf ihre Anwendung in der Färberei.* Fortsetzung von S. 164. (Mon. scient. [4] **20**. I. 341 bis 351. Mai.) PRAGER.

F. E. Burnham, *Zusammensetzung und Eigenschaften von Weichmachmitteln für Baumwolle.* Baumwollgarne haben die Eigenschaft, beim Färbeprozeſs hart zu werden. Zur Verminderung oder Vorbeugung dieser Härtung benutzt man Weichmachmittel, die im wesentlichen eine Mischung von W., Seife und Fett sind. Andere Stoffe, mit Ausnahme von Glycerin, sind wertlos, z. B. Na-Silikat, Harz, Stärke, Ton. Natronseifen sind zwar billiger und lassen die Verwendung eines Fettes mit niedrigerem F. zu, härten aber selbst das Garn u. neigen zum Trocknen, schützen aber das Fett mehr vor dem Ranzigwerden. Kaliseifen sind vorzuziehen, befördern aber das Ranzigwerden gewisser Fette. Mineralöle und Fischöle sind ganz auszuschlieſsen. Vom Fett, bezw. Öl soll nur so viel genommen werden, daſs es von der Seife noch in Emulsion erhalten wird. Das beste Mischungsverhältnis ist 7 Teile W., 3 Teile Seife, 1 Teil Öl. Für Natronseifen sind Olivenöl oder Maisöl, für Kaliseifen Rinds- oder Hammeltag die beste Fettbeigabe. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 295—96. 16/4. [2/2.*] Boston.) WOY.

E. Börnstein, *Beobachtungen an gewissen Steinkohlenteeren.* Vf. ergänzt die früheren Mitteilungen (vgl. S. 497) über den *Teer* aus Altendorfer Eſskohle. Diese Kohle zeigte bei der MUCKschen Tiegelprobe einen Koksgehalt von 82,5%. Bei Erhitzung bis 450° betrug die Ausbeute 9 g Teer, bei Erhitzung bis 500° 20,6 g Teer aus 1 kg Kohle. Der Teer zeigte D. 1,03, er enthielt 88,3% C, 7,8% H, 2,2% O. Die Paraffinbest. nach HOLDE fiel negativ aus, dagegen konnte aus den über 350° destillierenden Anteilen *Isomethylanthracen*, $C_{15}H_{12}$, und *Cracken*, $C_{24}H_{18}$, isoliert werden. Zwei andere magere Steinkohlensorten (von der Gewerkschaft Baaker Mulde und von der Zeche Hamburg der Gewerkschaft Hamburg und Franziska) mit den Koksausbeuten 85,5, bezw. 82,2% gaben, in gleicher Weise dest., ganz analoge Teere.

Während die gebräuchlichen Fett- und Flammkohlen (mit Koksausbeuten bis zu 80%) bei hoher Zersetzungstemperatur Teere, welche reich sind an aromatischen KW-stoffen, bei niederer Zersetzungstemperatur aber H-reiche, paraffinhaltige Teere geben, liefern also die mageren, geologisch älteren Kohlen (mit Koksausbeuten über 80%) auch bei niederer Zersetzungstemperatur Teere, welche H-arm und paraffinfrei sind und kleine Mengen aromatischer KW-stoffe enthalten. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daſs der hohe Druck, der im Erdinnern vielleicht um Jahrtausende länger auf die älteren Kohlenlager gewirkt hat als auf die jüngeren, in dieser langen Zeit die Zus. und Konst. der Steinkohlen in analoger Weise verändert hat, wie wir es durch die hohen Temperaturen der Öfen bei den Teeren in kurzer Zeit erreichen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1238—42. 21/4. [8/3.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Schluſs der Redaktion: den 21. Mai 1906.

Namenregister.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

28. Mai 1906.

6b. B. 42454. **Zymasewürze**, Verfahren zur Gewinnung von —. Dr. A. Beddies, Berlin. 27/2. 1906.

8m. B. 41090. **Indigweissalkali**, Verfahren zur Darstellung von festem, haltbarem —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 7/10. 1905.

12i. F. 19815. **Sauerstoff entwickelndes Präparat**, Verfahren zur Gewinnung eines bei Berührung mit einer Flüssigkeit, wie Wasser, in ruhiger Weise — aus Alkalisuperoxyd. Dr. Hans Foersterling und Herbert Philipp, Perth Amboy, Middlesex, V. St. A. 14/2. 1905.

12i. R. 18041. **Schwefelsäure**, Kontaktverfahren und -apparate, insbesondere zur Darstellung von —. Dr. Hermann Rabe, Berlin. 20/4. 1903.

12k. S. 21428 und S. 22037. **Cyansaure Alkalien**, Verfahren zur Darstellung von — durch Erhitzen der entsprechenden Rhodanverbindungen mit einer Eisensauerstoffverbindung. 2/8. 1905 u. 16/12. 1905.

16. K. 30012. **Kalidünger**, Verfahren zur Herstellung eines — von bleibender Streufähigkeit. Dr. Otto Koch, Wunstorf. 25/7. 1905.

21c. S. 20502. **Siliziumkarbid**, Verfahren zur Herstellung von geformten festen Körpern aus —. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. 3/1. 1905.

22b. F. 20309. **Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung von blauen bis blaugrünen —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 13/6. 1905.

Klasse:

23a. S. 19885. **Schmieröl**, Verfahren und Einrichtung zur Reinigung des dem Bilgenwasser beigemengten —. Societa per l'Utilizzazione dei Ricuperatore d'olio Camiz-Gobba, Venedig. 23/7. 1904.

30g. T. 9816. **Flüssigkeiten**, Vorrichtung zur Aufbewahrung und Benutzung leicht zersetzlicher chemischer — in Form einer Liegeflasche. Karl zum Tobel, Ravensburg, Württ. 29/7. 1904.

30h. F. 19900. **Immunseris**, Verfahren zur Extrahierung der Antikörper in den —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 2/3. 1905.

30i. D. 15627. **Desinfektionsflüssigkeit**, Verfahren zur Darstellung einer klarbleibenden, hochprozentigen — aus Formaldehyd und Seife. Chemische Eabrik Flick in Ichendorf, G. m. b. H., Ichendorf b. Köln. 20/2. 1905.

39b. B. 40563. **Zelluloidähnliche Massen**, Verfahren zur Darstellung —. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 25/7. 1905.

85a. K. 26118. **Wasser**, Verfahren zur Reinigung und Enteisenung von — mittels Pressluft, welche dem Wasser vor dem Eintritt in das in die Druckleitung eingeschaltete Ausscheidungsfilter zugeführt wird; Zus. z. Anm. K. 25930. Wolfgang Koch, Berlin. 10/10. 1903.

89k. G. 22720. **Dextrin o. dgl.**, Verfahren und Vorrichtung zum Befeuchten von —. Göhring & Hebenstreit, Dresden-A. 7/3. 1906.

Dr. Landenberger,
Chemiker und Patentanwalt,
[68] **BERLIN S. 42**, Gitschinerstr. 44.
Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und Warenzeichen im In- u. Auslande.
Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

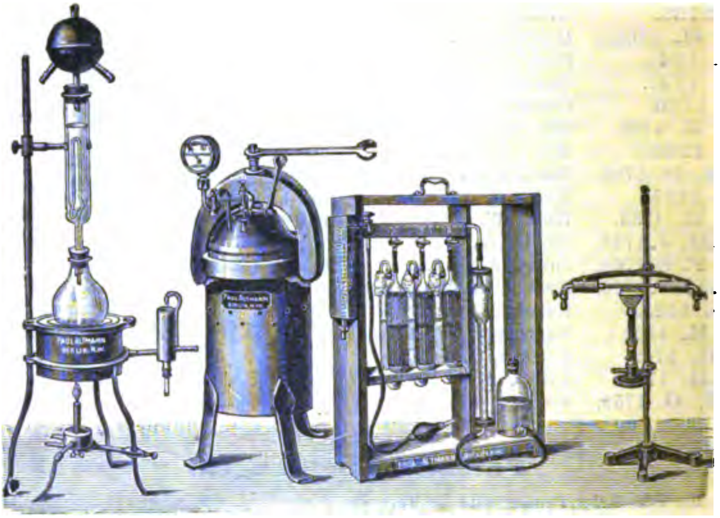
Vakuum-Trocken-Apparat,
bestehend aus einer neuen liegenden Nassluftpumpe (Dampfpumpe), p. Minute 2 cbm evakuierend, 2 Kesseln von 3½ u. 2 cbm Raumgehalt und div. eisernen Röhren nebst Flanschen auch einzeln z. verk. Gefl. Anfr. unt. J. O. 6104 bef. Rud. Mosse, Berlin SW.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei



[83]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Chemiker Dr. phil.

magna cum laude in Berlin promoviert, 25 Jahre alt, militärfrei, sucht Anfangsstellung in einem erstklassigen industriellen Etablissement. Gefl. Zuschriften erbeten unter Chiffre **P. A. 800** an Rud. Mosse, Prag.

Bezugsquellen

u. techn. Auskünfte jeder Art

kostenlos.

Technische Auskunftei

Dresden-A. 19.

Carl Postranecky, Dresden-Löbtau.

Apparate- und Maschinenbauanstalt, Kupferschmiede – Kesselschmiede.

Apparate [105]

für die chemische Gross- und Klein-Industrie.



Extraktions-Apparate für Laugen,

fast ohne Lösungsmittelverlust arbeitend,

D. R.-Pat. a.

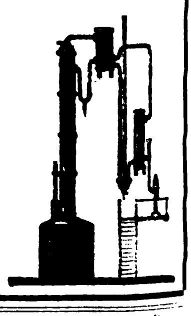
Vakuum-Apparate

Verdampf-Apparate

Extrakteure für alle Zwecke

Rektifizier-Apparate

Dampf-Kochkessel aller Art etc. etc.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 24. 1906. Bd. 1.
S. 1769—1812. 13. Juni.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Physiologische Chemie.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Medizinische Chemie.

Agrikulturchemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 24. 13. Juni.

Apparate.

Fritz Krüger, *Extraktionsapparate.* (II. Fortsetzung. Vgl. S. 1287 u. 1389.) Vf. beschreibt einen Extraktionsapp. zur Reinigung von trockenen Anilin- und Azofarbstoffen von unverbrauchten Rohmaterialien und von teerigen Prodd., der sich auch für andere Zwecke gut bewährt hat, z. B. zur Extraktion von Lsgg., wenn das Extraktionsmittel schwerer ist als die Lsg., bei $CHCl_3$, CS_2 etc.; ferner einen App. zur Extraktion von Resorcin aus der Resorcin, Na_2SO_3 und NaCl enthaltenden Lsg. bei seiner Herst. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 393—99. 1/5.) BLOCH.

W. Greiner, *Kochen unter Leere (Vakuum).* Es sei auf den Inhalt dieser Abhandlung mit Apparaten verwiesen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 345—48. 1/4. Braunschweig.) BLOCH.

Duyk, *Apparat zur Extraktion von Saccharin enthaltenden Flüssigkeiten.* Der App. (s. Fig. 56) besteht aus einem cylindrischen Gefäfs *A*, das an seinem unteren Teile seitlich einen schwanenhalsförmig gebogenen Tubus *C* trägt. Das Gefäfs wird mit einer Art Trichter *B* versehen, der Kugelform hat und zweifach tubuliert ist. Der untere Tubus dieses Kugeltrichters trägt einen Stopfen, in dem sich eine mit kapillarer Spitze versehene Röhre *T* befindet. In diese Kugel wird das zu extrahierende Material gebracht. Das Gefäfs *E* wird mit der Extraktionsfl. gefüllt, nachdem man bis zur seitlichen Tubusöffnung eine Schicht W. eingefüllt hat, um ein Hinaufsteigen u. Ausfliefsen der Extraktionsfl. zu verhindern. Als solche empfiehlt Vf. für Saccharin reinen Ä., dessen Lösungsvermögen 1,12°/₀ beträgt, gegenüber von Bzl. (0,07°/₀) oder PAe. (fast 0°/₀). Die in der Kugel befindliche zu extrahierende Fl. fliefst dann in ganz feinem Strahle aus und senkt sich, die zu extrahierenden Stoffe abgebend, zu Boden, woselbst die sich vergröfsernde wss. Schicht allmählich in dem seitlichen Tubus in die Höhe steigt u. beim Ausfliefsen in einer darunter befindlichen Porzellanschale aufgefangen wird. Die in der Porzellanschale befindliche Fl. wird dann noch ein zweites und drittes Mal in die Kugel *B* zurückgegeben, so dafs nur minimale Spuren Saccharin zurückgehalten werden. Nach dem Reinigen der äth. Lsg. kann dann das darin gelöste Saccharin leicht erhalten werden. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 82—84. 15/3. [Jan.] Brüssel. Lab. d. Steuer-, Zoll- u. Verbrauchsteuerverwaltung.) BLOCH.

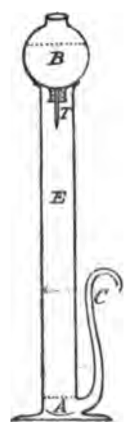


Fig. 56.

Lord Rayleigh, *Einige Messungen von Wellenlängen mit einem veränderten*

Apparate. Die Genauigkeit, mit der man Wellenlängen mit Hilfe des ROWLANDschen Gitters messen kann, ist nicht so grofs, wie man ursprünglich gehofft hat. Bessere Resultate erhält man mit einer vom Vf. modifizierten Interferenzmethode nach FABRY u. PEROT. Die Einzelheiten des benutzten App., sowie die theoretisch-mathematischen Erörterungen müssen im Original nachgelesen werden. Als Beispiel für die zu erzielende Genauigkeit werden einige Messungen von *Kadmium*-Linien mitgeteilt. (Philos. Mag. [6] 11. 685—703. Mai.) SACKUR.

Emil Bühler, *Gegen Entnahme gesicherter Geruchverschlufs für Gefäfsdeckel.* Verschlufs, aus säurefestem Steinzeug oder Metall hergestellt, für Transportgefäfse, zugleich dienlich als Aufbewahrungs- und Vorratsbehälter für teuere und kostbare Chemikalien, Gifte, wertvolle Farben. — DRGM. — Zu beziehen von E. BÜHLER, Crinitz, Niederlausitz. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 350. 1/4.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Werner, *Über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen.* In Äthylenverbb. kann man einen wechselnden Sättigungszustand der an der Äthylenbindung beteiligten C-Atome feststellen; z. B. addiert Diphenyläthylen kein Br, die gewöhnlichen Äthylenverbb. addieren Br und die Fulvenkörper O_2 aus der Luft. Den Doppelstrichen der Äthylenbindung kommt daher eine verschiedene Bedeutung bezüglich des Affinitätsausgleiches zu, der Affinitätswert der „Lückenbindung" wechselt. Dasselbe kann auch für die einfache Bindung in Betracht kommen. Wenn z. B. in der Verb. MeX Me durch Verkettung mit anderen Atomen in seiner Affinität zu X geschwächt wurde, so könnten gewisse Affinitätsbeträge von X demzufolge unabgesättigt werden und dadurch zu neuen Atombindungen Anlafs geben, etwa in Gestalt von Nebenvalenzen zum Aufbau von Mol.-Verbb. Z. B. wird in Verbb. wie SCl_4, $SeCl_4$, PCl_5, PBr_5 möglicherweise ein Cl schwächer gebunden und deshalb zur B. von Additionsverbb. befähigt sein. Diese Fähigkeit zeigt sich

$$\text{z. B. am } KCl\cdot\cdot + AuCl_3\cdot\cdot\cdot = K\left[\begin{matrix} & Cl & \\ Cl & Au & Cl \\ & Cl & \end{matrix}\right]$$ und an Verbb. wie $Cl_3SCl\cdot AuCl_3$,

$Cl_3SeCl\cdot AuCl_3$, $Cl_4PCl\cdot AuCl_3$, $Br_4PBr\cdot AuBr_3$ etc., oder auch $ONCl\cdot FeCl_3$ u. $(ONBr)_2PtBr_4$ u. $OCl_2PCl\cdot AlCl_3$, $[OClSeCl]_2SnCl_4$, $O_2NCl\cdot AlCl_3$. Diese auf anorganischem Gebiet liegenden Beispiele können durch solche aus der organischen Chemie ergänzt werden, z. B. durch $(C_6H_5)_3\cdot C\cdot Cl\cdot AlCl_3$, $(C_6H_4\cdot CH_3)_3CCl\cdot FeCl_3$. Der Umstand, dafs die Verb. $(C_6H_5CO)_3CBr$ selbst beim mehrstündigen Kochen mit Alkoholen keine Veränderung erleidet, lehrt, dafs nicht die Negativität der mit C verbundenen Gruppen (C_6H_5CO ist mindestens so negativ wie C_6H_5) die Reaktionsfähigkeit der an die vierte Valenz gebundenen Radikale bedingt, diese mufs daher auf die schwächere Bindung der betreffenden Gruppen zurückgeführt werden. Wenn also $(C_6H_5)_3C$ nur noch eine geschwächte Valenz zur Verfügung hat, so wird sich dies auch dadurch zeigen, dafs die H-Verb., das $(C_6H_5)_3CH$, Additionsverbb. bildet. Dies wird durch folgende Beispiele bestätigt: $(C_6H_5)_3CH + C_6H_6$, $(C_6H_5)_3CH + C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{NH_2}$, $2[C_6H_3(NO_2)_2]_2CH\cdot COO\cdot C_2H_5 + C_{10}H_8$ und viele andere.

Das Resultat der Beobachtungen ist etwa dahin zusammenzufassen, dafs die durch einfache Valenzstriche ausgedrückten Atombindungen je nach den Verbb. verschiedene Affinitätswerte haben können. Hierdurch ist eine theoretische Beziehung für eine grofse Zahl bis jetzt nicht berücksichtigter anorganischer und organischer Molekülbindungen gegeben.

Experimenteller Teil. 1. Die Beweglichkeit des Halogens in Triphenylmethanhalogeniden und analogen Verbb. wurde schon von HEMILIAN beobachtet an der Rk.:

$$(C_6H_5)_3C\cdot Cl + H_2O = (C_6H_5)_3C\cdot OH + HCl \text{ und}$$
$$(C_6H_5)_3C\cdot Cl + HO\cdot C_2H_5 = (C_6H_5)_3C\cdot OC_2H_5 + HCl.$$

KLIEGL beobachtete die Rk.:

$$\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C\cdot(C_6H_5)Br + HO\cdot C_nH_{2n+1} = HBr + \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C\cdot(C_6H_5)\cdot OC_nH_{2n+1}.$$

2. Über die Beweglichkeit des Halogens in Diphenylmethanhalogeniden und ähnlichen Verbb. a) Diphenylbenzoylmethylbromid. Gemeinschaftlich mit **Ph. Gerhardt.** Diphenylbenzoylbrommethan wurde nach ACREE hergestellt. Die Kristalle wurden aus A. umkristallisiert. *Phenylbenzoin* kristallisiert in drusenförmigen Aggregaten mit F. 87—88°. Letzteres läfst sich, wie BILTZ schon angegeben hat, zu Triphenylvinylalkohol reduzieren. Dieser kann durch Br und PBr_5 in Chlf. zu Diphenylbenzoylbrommethan übergeführt werden. Nadelige Kriställchen mit F. 99°, ll. in Ä., CS_2 und $CHCl_3$. Mit Methylalkohol entsteht beim Kochen der Methyläther in sechsseitigen farblosen Täfelchen, F. 94°, $C_{21}H_{18}O_2$. — Alkohol liefert in gleicher Weise *Diphenylbenzoylcarbinoläthyläther*, $(C_6H_5)_2C<^{OC_2H_5}_{CO\cdot C_6H_5}$, farblose Nadeln. F. 85°. — Das Bromid löste sich in der Wärme in wss. Aceton und schied auf Zusatz von W. in der Kälte Nadeln des *Phenylbenzoins* ab, $C_{18}H_{16}O_2$, F. 87—88°.

b) Benzoyldiphenylmethylbromid. Gemeinschaftlich mit **G. Schöler.** *Benzoylfluoren* $(-C_6H_4)_2CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. B. aus Benzoesäureäthylester, Na als Draht und Fluoren beim Erwärmen. Rk.-Gemisch mit Eg. u. Lg. durchschütteln, filtrieren, mit Eg. und zuletzt mit CO_2 fällen. Die Lg.-Lsg. mit KOH und W. waschen und mit CO_2 fällen. Die vereinigten MM. aus Methylalkohol umkristallisieren. Lange Nadeln, F. 138°. — *Benzoylbromfluoren*, $(-C_6H_4)_2CBr\cdot CO\cdot C_6H_5$, mit Br und PBr_5 in Chlf. monokline Kristalle mit F. 145°. — *Benzoylfluorencarbinolmethyläther*, $(-C_6H_4)_2C(OCH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. B. aus dem vorigen, beim Kochen mit Methylalkohol farblose, rhombische Kristalle.

c) Tribenzoylbrommethan, $(C_6H_5CO)_3CBr$. Gemeinschaftlich mit **W. Zipser.** B. aus Tribenzoylmethan mit Br in Chlf.; farblose Nadeln mit F. 89° werden durch langes Kochen mit Methylalkohol nicht zersetzt.

d) Additionsprodukte von $(C_6H_5)_3CH$-Verbb. 1. Triphenylmethan gemeinschaftlich mit **A. Summerer.** *Anilin-Additionsprodukt*, $(C_6H_5)_3CH + C_6H_5NH_2$, aus den Komponenten beim Erhitzen weifse, würfelige Kristalle, F. 84°. — *o-Toluidin + Triphenylmethan*, $(C_6H_5)_3CH + C_6H_4[CH_3(1)]\cdot NH_2(2)$. B. wie voriges in farblosen rhombischen Tafeln. — *Benzoyl + m-Nitrophenylnaphtoxanthen*, $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:(C_{10}H_6)_2:O + C_6H_6$ (**Huesmann**), aus Bzl. gelbe Kristalle.

Tetranitrodiphenylessigester (**Summerer**). Darst. aus Diphenylessigsäure beim Erhitzen mit alkoh. HCl, Eintragen des Esters bei 18° in HNO_3 (D. 1,59), Vermischen mit 10%ig. H_2SO_4. Beim Aufgiefsen auf Eis entstand ein Nd., der durch Waschen mit A. und Umkristallisieren aus Eg. als hellgelbe Blättchen mit F. 154° erhalten wurde. — *Anilin + Tetranitrodiphenylessigester*, $[(O_2N)_2C_6H_3]_2CH\cdot COOC_2H_5 + C_6H_5\cdot NH_2$, blättriger Nd. von goldgelber Farbe, schm. bei 96,5° unter Zers. — *Naphtalin u. Tetranitrodiphenylessigester*, $2[(O_2N)_2C_6H_3]CH\cdot COO\cdot C_2H_5 + C_{10}H_8$, weifse Nadeln vom F. 156°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1278—92. 21/4. März. Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Louis Kahlenberg, *Über die Natur der Osmose und des osmotischen Druckes mit Beobachtungen betreffend Dialyse.* (The Journ. of Physical Chem. **10**. 141—209. März. — C. **1906**. I. 1391.) SACKUR.

Rudolf Reiger, *Über die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes bei zähflüssigen und festen Körpern.* Vf. prüft, ob die Strömung zähfl. und fester Körper durch enge Röhren denselben Gesetzen gehorcht, wie die Strömung von Fll. Vf. arbeitet mit Kolophonium-Terpentinöl-Gemischen. Aus der Wanderung einer Luftblase in der zähen Fl. und aus der Ausflufsmenge der Fl. ergibt sich derselbe Reibungskoeffizient, ebenso aus der Deformation der Oberfläche in einer weiten Röhre. Es gelten also die einfachen Annahmen, die zum POISEUILLEschen Gesetze führen. Die beobachteten Reibungskoeffizienten sind von der Gröfsenordnung 10^6 bis 10^9. (Ann. der Physik [4] **19**. 985—1006. 10/4. [Febr.] Erlangen. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Aselmann, *Über Elektrizitätsträger, die durch fallende Flüssigkeiten erzeugt werden.* Bezüglich der Versuchsanordnung und der Einzelheiten der Berechnung sei auf das Original verwiesen. Die Hauptergebnisse sind: Fallende Tropfen von dest. W. erzeugen nur negative Elektrizitätsträger, NaCl-Lsgg. positive u. negative gleichzeitig, die sich binnen 2 Minuten neutralisieren. Die Beweglichkeit der Träger mit gleichem Vorzeichen ist keine einheitliche. Die Intervalle, zwischen denen die Wanderungsgeschwindigkeiten und die Durchmessersummen von Gasträger u. Gasmolekül liegen, werden bestimmt. Die schwersten Gasträger sind nicht durch Kondensation von Wasserdampf so schwer geworden und sind auch nicht Tröpfchen der angewandten Fll., sondern wahrscheinlich Komplexe von Luftmolekülen. Der Durchmesser aller Gasträger geht vom einfachen bis zum 200-fachen Molekulardurchmesser. Tröpfchen der angewandten Fll., die sich unzweifelhaft bilden und in der Luft schweben bleiben, trocknen rasch ein, bei NaCl-Lsgg. zu NaCl-Stäubchen, deren Durchmesser von der Gröfsenordnung $0{,}6—1 \times 10^{-5}$ cm ist. Um eine Gelbfärbung einer Bunsenflamme 1 Sekunde lang im Dunkelzimmer sichtbar zu machen, genügen $1{,}5 \times 10^{-8}$ mg NaCl. (Ann. der Physik [4] **19**. 960—84. 10/4. [19/2.] Kiel. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Geitel, *Über die spontane Ionisierung der Luft und anderer Gase.* (Cf. S. 1080). Die ersten Beobachtungen rühren von COULOMB her, der die Potentialabnahme eines hochgeladenen Körpers mit der Zeit durch eine Exponentialfunktion darstellte. Er legte dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft eine unbegründete Wichtigkeit bei, wie später EXNER; COULOMB und MATTEUCCI machten Beobachtungen, die nach den damaligen Anschauungen unerklärlich waren. 1882 stellte GIESE eine Theorie der Ionenteilung in Flammengasen auf. Über den Einflufs des Staubes auf die Ladungsfähigkeit der Luft herrschten lange verwirrende Ansichten. Meteorologische Beobachtungen förderten die Lösung der Aufgabe (Luftzerstreuung). ELSTER und GEITEL führten das EXNERsche Elektroskop, mit Verbesserungen versehen, ein. Die Zerstreuung ist, entgegen früheren Angaben, bei reiner und trockner Luft am gröfsten. Während die Zerstreuung im Flachland für beide Elektrizitäten gleich grofs ist, ist auf Bergen die Zerstreuung der negativen Elektrizität weit gröfser als die der positiven. In der Nähe der Berggipfel ist die Konzentration der positiven Ionen besonders grofs. Die Erscheinung des Sättigungsstromes u. der Verlust der Leitfähigkeit unter dem Einflufs eines schwachen elektrischen Feldes führte im Verein mit den oben erwähnten Beobachtungen zu der Annahme, dafs gewöhnliche Luft normalerweise einen gewissen Grad von Ionisierung zeigt. Fortsetzung S. 1080. (Naturw. Rundsch. **21**. 221—25. 3/5. [21/1.*] Wolfenbüttel-Berlin.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Bringhenti, *Katalyse und elektromotorische Kräfte. I.* Vf. studiert katalytische Wrkgg. von Metallen auf Lsgg. von Alkoholaten in Alkoholen, bei denen zugleich elektrochemisch meſsbare Erscheinungen auftreten. Die Oxydation der Alkoholate durch Pt, Pd, Ag, MnO_2, Fe_2O_3, Ni_2O_3 und Co_2O_3 wird titrimetrisch verfolgt. Das Pt war durch Zn oder durch Aldehyd in fein verteilter Form gefällt. Die ersten drei *Alkohole der Paraffinreihe*, bezw. ihre Na-Salze, kommen zur Unters. Die katalytische Wrkg. nimmt sowohl mit der Menge des Katalysators, wie mit der Konzentration des Alkoholats ab. *Methylat* wird etwa 5-mal so stark zersetzt als Äthylat, zwischen *Äthylat* und *Propylat* ist der Unterschied nicht so groſs. Das mit Aldehyd gefällte Pt ist weit aktiver als das mit Zn gefällte; die Wrkg. des Pd ist der des Pt ähnlich, die übrigen Substanzen katalysieren weit schwächer. W. hindert die Katalyse, weil es die Alkoholate stark hydrolysiert; daher wird auch eine Lsg. von NaOH in A. weniger oxydiert als eine alkoh. Alkoholatlsg.

Beim Eintauchen zweier Pt-Elektroden treten EMKK. auf, die um so gröſser sind, je verschiedener die Gröſse der Elektroden ist (Blech und Spitze; Spitze stets positiver Pol), je besser das Blech platiniert ist, je konzentrierter die Lsg. ist. Der Unterschied zwischen den drei Alkoholen ist gering; in Methylalkohol erhält man etwas gröſsere Werte als in den beiden anderen. Mit NaOH sind die Werte kleiner als mit Alkoholat. Zusatz von W. zum Alkoholat verkleinert die EMK. wenig, doch stellen sich die Endwerte langsamer ein.

Die theoretische Behandlung der Probleme macht groſse Schwierigkeiten, wie Vf. ausführlich zeigt. Die Entstehung einer Potentialdifferenz zwischen platiniertem und nicht platiniertem Pt in A. wird behandelt, als ein Beispiel dafür, daſs ein Katalysator das chemische Potential einer reagierenden Substanz verändern kann. Die verschiedenen möglichen Ursachen dieser Veränderung werden aufgezählt und diskutiert. Ggw. von Formaldehyd erhöht das Reduktionspotential des Methylalkohols in alkal. Lsg., Platinschwarz erhöht das Reduktionspotential des Aldehyds in alkal. Lsg., Zusatz von Ameisensäure erniedrigt es. Ameisensäure hat keinen Einfluſs auf das Reduktionspotential des Methylalkohols in alkal. Lsg. Platinschwarz erniedrigt das Reduktionspotential der Ferrosalze u. einer ammoniakalischen Lsg. von Manganammoniumchlorid. Vf. schlieſst, daſs die erniedrigende Wrkg. des Platinschwarzes auf das Reduktionspotential des Methylalkohols nur indirekt eine Folge der B. von Aldehyd ist. Eine alkal. Lsg. von A. und eine saure Ferrosalzlsg. sind zwei Reduktionsmittel, für die das Reduktionspotential durch denselben Katalysator indirekt nach entgegengesetzten Seiten verschoben wird. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 187—215. 7/4. 1906. [11/7. 1905.]) W. A. Roth-Greifswald.

Anorganische Chemie.

M. G. Levi u. M. Voghera, *Über die elektrolytische Bildung der Hyposulfite.* (Cf. S. 315 u. 1579.) Mit Polysulfidlsg. ist die Ausbeute weit besser als mit Monosulfid (60 und 76%, wenn man Na_2S in Rechnung setzt). Wäre die Formel Na_2S_2, so würde die Ausbeute, wie früher, ca. 15% betragen. — Die Vff. wollten das Anodenpotential bei der Rk. $S'' + SO_3'' + 2 \oplus = S_2O_3''$ mit dem Kapillarelektrometer gegen eine Kalomelelektrode messen, finden aber unter keiner Versuchsbedingung eine Andeutung eines charakteristischen Potentials. Es ergibt sich deutlich, daſs man mit kleinen Stromintensitäten die besten Ausbeuten erhält. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 363—69. 1/4.* Padua. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

E. Artini, *Über die Kristallform des Schwefelstickstoffs* N_4S_4. Vf. untersuchte Kristalle, welche ROSSI durch Einw. von gasförmigem NH_3 auf eine Benzollsg. von Schwefelchlorid dargestellt hatte. Die Kristalle wurden durch fraktionierte Kristallisation aus CS_2 gereinigt, waren pomeranzfarben, halbdurchsichtig, von Höhlungen u. Blasen erfüllt, besaßen aber ebene, glänzende Flächen. Die meist tafelförmigen Individuen sind monoklin (prismatisch) 0,8806 : 1 : 0,8430, β = 89° 20′. (Rendiconti R. Istit. Lombardo di Sc. e Lett. Mailand [2] **37**. 864—69; Z. f. Kristall. **42**. 68—69. 24/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Victor Lenher und **J. H. Mathews**, *Nitrosylselensäure*. Wird 83%ige Selensäure mit überschüssigem fl. N_2O_4 gemischt und die Lsg. mit fester CO_2 gekühlt, so scheidet sich an der Oberfläche ein hellblauer, fester Körper aus, u. unmittelbar darunter ein dunkler blau gefärbter fester Körper. Beide Schichten befinden sich über einer dicken, sirupösen Fl., die hauptsächlich aus Selensäure besteht. Die hellblaue oberflächliche Schicht ist ein Gemisch der die dunklere Schicht bildenden Substanz mit überschüssigem N_2O_4. Da beide Schichten scharf voneinander getrennt sind, kann die dunkelblaue Substanz leicht rein erhalten werden. Sie schmilzt bei —13° und gibt an der Luft unter starkem Rauchen N_2O_4 ab, während Selensäure zurückbleibt. Ihre Zus. entspricht der Formel $SeO_2(ONO)_2$. Es scheint demnach, daſs bei Einw. von N_2O_4 auf ziemlich konz. Selensäure in der Kälte beide OH-Gruppen ersetzt werden. Die wirkliche, der Nitrosylschwefelsäure entsprechende Nitrosylselensäure, $SeO_2(OH)(ONO)$, konnte trotz vielfacher Verss. nicht erhalten werden. Die Verb. $SeO_2(ONO)_2$ wird von W. analog wie die Nitrosylschwefelsäure zers. Oberhalb —13° ist sie nicht beständig. Auf andere als die angegebene Weise kann sie nicht dargestellt werden, das nach der angegebenen Methode entstehende Prod. ist aber immer von konstanter Zus. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 516—18. April. Univ. of Wisconsin. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Rudolf Schenck, **F. Mihr** und **H. Banthien**, *Über den elektrische Leitfähigkeit bewirkenden Bestandteil der Phosphorluft.* Zur Ermittlung des die Leitfähigkeit verursachenden Stoffes benutzten die Vff. ein ELSTER und GEITELsches Elektroskop mit Bernsteinisolierung, Zerstreuungskörper und Schutzcylinder, schlossen aber das Innere des Elektroskops gegen den Schutzcylinder ab. Der Spannungsabfall des auf ca. 200 Volt geladenen Elektroskops betrug in 5 Minuten ca. 1—1,5 Volt und wurde durch Nebel von HCl und NH_3 nicht vergröſsert. Durch O_3 wurde der Spannungsabfall nicht vergröſsert, auch nicht bei Anwendung erhöhter Temperatur oder in Ggw. katalytischer Substanzen. Stoffe, wie Kautschuk, Eugenol, Terpentinöl, Leinwand, die zum Teil mit O_3 unter Leuchterscheinungen reagieren, verhielten sich ebenfalls indifferent. Ebenso fielen die Resultate mit H_2O_2 aus. Auch am Schwefel, der sich bei 180—200° unter Leuchterscheinungen und Nebelbildung oxydiert, war Zerstreuung der Elektrizität nicht wahrzunehmen. Das Bromacetylen oder nach NEF Bromacetyliden, HCBr : C, das dem sich oxydierenden P ganz besonders ähnlich sein soll — es entzündet sich an der Luft, verbrennt unter Wärmeentw., und konz. Lsgg. zeigen beim Öffnen einer halb gefüllten Fl. Nebel und ein kurzes Aufleuchten, das sich in ziemlich gleichmäſsigen Intervallen ähnlich wie beim Phosphorwasserstoff wiederholt — bewirkte keine Spur von Entladungserscheinungen. Auch organische Stoffe, die O zu oxydieren vermögen, wie Benzaldehyd, Formaldehyd, Trialkylphosphin, bewirkten keine Zerstreuung der Ladung. Wurde O_2 über P getrieben, so war die Zerstreuung der Elektrizität noch geringer als die der Luft unter gleichen Bedingungen. Verwendet man statt reiner Gase wie CO_2, H_2 Gemische von Luft oder O_2 und H_2, so steigt die Entladungsgeschwindigkeit auf z. B. 50 Volt in 5 Minuten. Bei Ozonisierung des O_2 war das

Elektroskop in $1^1/_2$ Minuten schon entladen. Dämpfe von Terpentinöl, A., Mesitylen u. dgl. beseitigen diese Erscheinungen. Die Leitfähigkeit bleibt aber, wenn man reine Luft, nachdem sie in Berührung mit weifsem P war, über oder durch die genannten Stoffe gehen läfst. Die Leitfähigkeit beruht also nicht auf dem Oxydationsvorgang als solchem, sondern in der Anwesenheit eines Oxydationsprod. des P. Parallel gehende Erscheinungen wurden am roten P beobachtet. Von den bei der Oxydation des P entstehenden Prodd. kann aufser O_3 nur noch P_2O_3 in Betracht kommen, weil P_2O_5 nicht flüchtig ist. Es zeigte sich denn auch, dafs die Einw. der P_2O_3-Dämpfe auf das Elektroskop ganz bedeutend ist. Z. B. wurde das Elektroskop, wenn das P_2O_3 auf über 22,5° erhitzt wurde, in 2 Minuten dreimal entladen. Organische Stoffe, wie Terpentinöl, hindern die Ionisierung nicht. Es war nun noch nötig, zu ermitteln, welche Rk. des P_2O_3 die Ionisation der Luft bewirkt. Die Leuchterscheinungen des P_2O_3 sind denen des P sehr ähnlich, die Oxydation unterscheidet sich von der des P dadurch, dafs kein O_3 auftritt.

Es ist wenig wahrscheinlich, dafs die freiwillige Oxydation die Luftionisation verursachte. Die Vff. hielten aber ein Studium dieses Vorganges bezüglich Kinetik der O-Aufnahme, Flüchtigkeit des P_2O_3 und der Dampfdruckverhältnisse für notwendig. Die Dampfdruckmessungen geschahen nach der dynamischen Methode von Ramsay, Young mit einer etwas abgeänderten Apparatur. **Banthien** beobachtete z. B. für t = 22,4°, 40,8°, 64,4°, 91,2° folgende Drucke in mm Hg: 2,7, 6,0, 18,4, 297,9. Gewisse Schwankungen schienen von Feuchtigkeitsspuren veranlafst zu sein. Die Einstellung der Dampfdrucke erfolgte sehr schnell, es war dies ein Zeichen für die Flüchtigkeit der Substanz. Diffusionsvorgänge können hiernach das Gesetz der Sauerstoffabsorption nicht beeinflussen. Dieses wird am besten durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$\frac{-d p^0}{d t} = k \sqrt{p_0} \quad \text{oder} \quad k = \frac{2}{t} (\sqrt{p_0}).$$

Eine obere Grenze für Drucke, unter denen noch Oxydation erfolgt, liefs sich bisher noch nicht auffinden. Das Mol.-Gew. wurde auch mit Naphtalin nach der Erstarrungsmethode = 218 gefunden (P_4O_6). Die spezifische Leitfähigkeit ist sehr gering bei 25° $< 1,2 \cdot 10^{-7}$. Die DE. betrug dicht über 22° 3,2. Diesen Unterss. läfst sich für die Frage der Ionisation der Luft nicht viel entnehmen. Es sollen aber weitere Unterss. über den Einflufs des Wasserdampfes in Angriff genommen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1506—21. 21/4. [28/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) Meusser.

Rudolf Schenck u. E. Scharff, *Über eine Methode zum Nachweis sehr kleiner Mengen von weifsem Phosphor.* Da die Mitscherlichsche Methode des Phosphornachweises auch in Anwesenheit von P_4S_3 Leuchterscheinungen gibt wie weifser P, so war es wünschenswert, zur Unterscheidung beider Stoffe ein neues Verf. zu haben. Die Vff. haben dieses Problem unter Benutzung der Ergebnisse der vorstehenden Arbeit gelöst. Die zu untersuchende Substanz wurde in ein U-Rohr gebracht, das in einem Temperaturbade hing. Das Ableitungsrohr führte in den Schutzcylinder des Elektroskops. Ein Luftstrom wurde durch ein Handgebläse über das zu untersuchende erwärmte Präparat geführt. P_4S_3 veranlafste hierbei bis 75° kaum, bis 50° keine Leitfähigkeit. Dagegen wurde eine solche sofort beobachtet, wenn nur Bruchteile eines mg an weifsem P vorhanden waren. Temperaturen von 35—55° sind hierfür die geeignetsten. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Methode liegt bei $4{,}10^{-3}$ mg P. Das Verf. reicht auch für die quantitative Best. kleiner Mengen aus. Auf Veranlassung der Vff. hat der Mechaniker Rinck-Marburg einen App. für diese Art des P-Nachweises konstruiert. Der App. besteht

aus dem gläsernen Entwicklungsgefäfs und dem im wesentlichen aus Metall gearbeiteten Kondensationsgefäfs und ist im Original abgebildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1522—28. 21/4. [28/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

F. K. Cameron u. **J. M. Bell**, *Die Löslichkeit von Gips in Magnesiumsulfatlösungen.* Da es keine genaue Methode gibt, kleine Mengen von Ca in Ggw. von viel Mg zu bestimmen, wurden die Löslichkeitsverss. folgendermafsen ausgeführt: Es wurden Flaschen mit bekannter $MgSO_4$-Lsg. gefüllt und in diese ein durch den Kork geführter Glasstab getaucht, an dessen unterem Ende ein gewogenes Stück von *Selenit* ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) befestigt war. Die Flaschen wurden dann in horizontaler Lage um ihre Achse wochenlang rotiert, bis das Gewicht des Selenits bei weiterem Schütteln nicht mehr abnahm. Die Resultate sind bei 25° — im Auszuge — folgende:

$d_{25°}$	$MgSO_4$ im Liter	$CaSO_4$ im Liter	$d_{25°}$	$MgSO_4$ im Liter	$CaSO_4$ im Liter
1,0032	0	2,046	1,1377	149,67	1,597
1,0055	3,20	1,620	1,1537	171,2	1,474
1,0118	10,64	1,471	1,2095	232,1	1,254
1,0419	42,68	1,558	1,2624	298,0	0,860
1,0626	64,14	1,608	1,3023	355,0	0,501
1,1190	128,28	1,627			

Die letzte Lsg. war gesättigt an $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Die Löslichkeit des Gipses durchläuft zuerst ein Minimum, dann ein Maximum und nimmt schliefslich kontinuierlich ab. Die löslichkeitserniedrigende Wirkung der verschiedenen Sulfate auf Gips nimmt in der Reihe $H^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, also mit steigendem Atomgewicht, zu. (The Journ. of Physical Chem. **10**. 210—15. März. Bur. of Soils. U. S. Depart. of Agric. Washington. D. C.) SACKUR.

G. A. Blanc, *Untersuchungen über ein neues Element, das die charakteristischen, radioaktiven Eigenschaften des Thoriums aufweist.* (Cf. S. 1600.) Die Thermalsedimente von Echaillon sind ungeheuer viel radioaktiver als Thorsalze; doch sind die Erscheinungen der induzierten Aktivität quantitativ die gleichen wie bei Th-Salzen (anfänglich konstante Aktivität; dann eine Halbierungszeit von 11 Stdn.; $\lambda = 0{,}0624$ bei dem Sediment, 0,0618 beim Thorhydroxyd, als zwei negativ geladene Stanniolstreifen 3 Tage lang der Wrkg. der Emanation beider Substanzen ausgesetzt waren; ferner gleiches Ansteigen der Aktivität bei der gleichen, kurzen Exposition, wenn beide Substanzen so dosiert werden, dafs ihre Wrkg. dieselbe ist). Ein 48 Stunden lang durch die Emanation der Sedimente aktiviertes Pt-Blech wird 5 Minuten auf Rotglut erhitzt, um das ThA zu verflüchtigen. Dann ergibt sich λ zu 0,01083, während für Th 0,01084 gefunden wird. (Charakteristische Zeit ein wenig mehr als 1 Stunde; sonst zu 55 Minuten angegeben.) Vf. nimmt den von RAMSAY-HAHN vorgeschlagenen Namen Radiothor für das in den Sedimenten vermutete neue Element an. Das Radiothor dürfte kein Umwandlungsprod. des Thors sein. In den untersuchten Sedimenten war nicht die Spur Th nachzuweisen, und in der Umgegend ist kein einziges thorhaltiges Mineral bekannt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 349—55. 1/4.*) W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

Joseph Howard Mathews, *Über die Beziehung zwischen elektrolytischem Leitvermögen, spezifischem Induktionsvermögen und chemischer Aktivität verschiedener*

Flüssigkeiten. Eine Berichtigung. Es werden einige Druckfehler berichtigt; die in dem früheren Ref. (S. 223) wiedergegebenen Zahlen werden hierdurch nicht berührt. (The Journ. of Physical Chem. **10.** 216. März 1906. [Dezember 1905.] Lab. Phys. Chem. HARVARD College.) SACKUR.

Roland Scholl, *Konstitution der Nitrimine und Einwirkung von Phenylisocyanat auf Methylnitramin. 1. Die Konstitution der Nitrimine.* Den bei der Einw. von salpetriger S. oder Stickstofftetroxyd auf gewisse Ketoxime, namentlich der Kampferreihe, entstehenden Verbb. hat Vf. Nitriminkonstitution zuerkannt; dem *Kampfernitrimin z. B. die Konstitution* $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ C{=}N{-}NO_2\end{matrix}$. Gegen diese Auffassung haben sich ANGELUCCI (LIEBIGs Ann. **341.** 172; C. **1905.** II. 824) und ANGELI und CASTELLANA (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **14.** 669; C. **1905.** II. 623) gewendet. Diese Einwände widerlegt der Vf. im folgenden. Gegen Alkalien zeigen die Nitrimine kein übereinstimmendes Verhalten; sie werden entweder in NO_2 und Imine oder in salpetrige S. und Oxime gespalten. Die Nitrimine sind Pseudosäuren wie die Alkylnitramine und werden durch Alkalien in echte SS., die aci-Nitrimine, verwandelt. Sie liefern, wie die Alkylnitramine, zwei isomere Reihen von Alkylderivaten. Durch Reduktionsmittel werden die Nitrimine meist gespalten, zuweilen aber auch zu Hydrazinen reduziert. Sämtliche Nitrimine geben die THIELE-LACHMANNsche Rk. u. anscheinend auch die LIEBERMANNsche Rk. Das *Kampfernitrimin* zeigt bei letzterer andere Färbungen, so dafs sich hier nicht mit Bestimmtheit behaupten läfst, ob die genannte Rk. vorliegt. Der Übergang des Chlorpernitrosokampfers in den Pseudochlorpernitrosokampfer spricht ebenso sehr für die Nitraminformel, wie für die Nitrosohydroxylaminformel. Gegen letztere spricht, dafs die Nitrosohydroxylamine keine Pseudosäuren sind und nur eine Reihe von (O-) Alkylderivaten liefern. Die Nitrimine reagieren weder mit Diazomethan, noch mit Phenylisocyanat, haben also wahrscheinlich keinen stickstoffgebundenen Wasserstoff. Die von ANGELI u. CASTELLANA als Beweismittel gegen die Nitriminformel herangezogene B. von Kampfanazin bei der Reduktion des Kampfernitrimins, spricht, wie Vf. ausführt, viel eher für die Nitriminnatur. Auch die von den genannten Autoren gegen die HANTZSCHsche cyklische Formulierung der aci-Nitramine und aci-Nitrimine vorgebrachten Bedenken hält Vf. für widerlegt.

2. Über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Methylnitramin. (Mitbearbeitet von **Karl Holdermann.**) Das *Phenylisocyanat* wurde nach den Angaben von MICHAEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38.** 42. Anm.; C. **1905.** I. 601) dargestellt, da das so erhaltene Prod. aktiver ist als das käufliche Präparat. Trägt man 3,4 g Methylnitramin in 5,5 g Phenylisocyanat ein und versetzt allmählich mit Ä., so erhält man *α,α-Nitromethyl-b-phenylharnstoff*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(NO_2)CH_3$. Farblose Blättchen aus Aceton + PAe. beim Verdunsten. Sintern bei 68°. F. 74,5—75° unter Zersetzung, swl. in Chlf., Lg. und Bzl., wl. in sd. Ä., zll. in Aceton. Zers. sich allmählich. Zeigt die LIEBERMANNsche Rk. Ä.-NH_3 zers. bei gewöhnlicher Temperatur unter B. von Methylnitramin und Phenylharnstoff. Analog zerfällt der Nitromethylphenylharnstoff auch mit Anilin, er verhält sich also ebenso wie die Nitroalkylurethane. Die Verss., den Nitromethylphenylharnstoff durch Nitrierung von symm. Methylphenylharnstoff mit Äthylnitrat darzustellen, führten nur zu kernnitrierten Prodd. Trägt man 7,5 g Methylphenylharnstoff (aus Methylamin- und Phenylisocyanat) bei —5° in konz. H_2SO_4 ein und versetzt mit 5 g Äthylnitrat, so entsteht *Methylnitrophenylharnstoff*, $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Fast farblose Säulen aus Eg. Färbt sich bei 190—200° gelb. F. 230—231°, ll. in h. A. u. Eg., wl. in W., orangegelb l. in h., verd. NaOH. In gleicher Weise aber mit der

doppelten Menge Äthylnitrat entsteht *Methyldinitrophenylharnstoff*, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 206—207° unter Zers. nach vorherigem Sintern, gelbrot l. in k., verd. NaOH. (LIEBIGs Ann. 345. 363—84. 3/4. 1906. [12/12. 1905.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) POSNER.

Alfred Walter Stewart und **Edward Charles Cyril Baly**, *Die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. I. Teil. Die chemische Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 1231.) Aus dem Vergleich verschiedener Ketoverbb. in Bezug auf Reaktionsfähigkeit und Absorptionsspektrum zieht Vf. folgende Schlufsfolgerungen. Die Reaktionsfähigkeit einer Carbonylgruppe liegt nicht in dieser selbst, sondern wird hervorgerufen durch die Wrkg. benachbarter Atome, welche die Carbonylgruppe zu einer „nascierenden" machen. Diese Einw. kann in Form einer Tautomerie stattfinden oder aber als eine Modifikation der Tautomerie, bei welcher keine wirkliche Verschiebung eines Wasserstoffs von einem Atom zu einem anderen, sondern nur eine intraatomige Störung des Systems $—CH_2 \cdot CO—$ vorhanden ist (*Isorropesis*). Wenn die Möglichkeit der B. eines nascierenden Carbonyls ausgeschlossen ist, ist die Carbonylgruppe „inaktiv", d. h. die gewöhnlichen Ketonrkk. finden nicht statt. In der vorliegenden Abhandlung sind folgende Verbb. zum Vergleich herangezogen: *Aceton*, *Methyläthylketon*, *Methylpropylketon*, *Methylisopropylketon*, *Pinakolin*, *Methylhexylketon*, *Methylnonylketon*, *Acetessigester*, *Lävulinsäureester*, *Brenztraubensäureester*, *Diäthylacetessigester*, *Acetonylaceton*, *Acetondicarbonsäureester* u. *Kampferchinon*. (J. Chem. Soc. London 89. 489—501. März. London. Univ. College. Organ. und Spektroskop. Lab.) POSNER.

H. Ley u. **K. Schaefer**, *Über Silbersalze von Säureamiden und Säureimiden II.* Frühere Arbeiten der Vff. behandelten das Verhalten der Merkurisäureamide und Imide (vgl. z. B. Z. f. physik. Ch. 42. 690; C. 1903. I. 756), die in Lsgg. eine sehr geringe Hg-Ionenkonzentration erwiesen hatten. Bei einer gewissen Ähnlichkeit des Ag in elektrochemischer Hinsicht schien man ein ähnliches Verhalten der entsprechenden Ag-Verbb. erwarten zu müssen. Die Vff. untersuchten zunächst das *Ag-Succinimid*, das sie folgendermafsen herstellten. In eine Lsg. von 1 Mol. $AgNO_3$ und $1^1/_4$ Mol. Succinimid (ca. $^1/_2$-n.) wurde 1 Mol. KOH-Lauge tropfenweise eingetragen. Dabei entstand ein dunkler, bald weifs werdender Nd., der aus h. W. mit etwas Succinimid umkristallisiert wurde. Das Ag-Succinimid zeigt in Lsg. die Rkk. des Ag-Ions und schwach alkal. Rk. Zur Aufklärung der Dissociationsverhältnisse wurden Leitfähigkeitsmessungen und Spannungsmessungen an Ketten wie Ag, gesättigte Lsg. von $AgNC_4H_4O_2$ gegen die $AgCl(AgNO_3)$-Elektrode bei 25° gemessen. Die Leitfähigkeit für $v = 32, 64, 512, 1024$, $\Lambda = 24{,}6, 27{,}7, 33{,}1, 36{,}1$ zeigt, dafs die Dissociation geringer ist als die von Ag-Salzen wie Ag-Acetat. Der Verlauf der Werte erinnert an diejenigen hydrolytisch gespaltener, aus schwachen SS. und Basen bestehender Salze. Es zeigt sich aber, dafs Hydrolyse in nennenswertem Betrage nicht vorliegen kann. Bei 25° berechnet sich die Ag-Ionenkonzentration für die gesättigte Lsg. zu $7{,}7 \times 10^{-3}$. Nach den elektrometrischen Messungen ist die Ag-Ionenkonzentration nur halb so grofs wie der aus den Leitfähigkeitsmessungen berechnete Wert. Daraus schliefsen die Vff. auf das Vorhandensein anderer nicht elektromotorisch tätigen Ionen, wie $[Ag(C_4H_4O_2N)_2]$. Auf die Komplexität scheint auch die Zus. des festen Salzes hinzuweisen, das einen Wassergehalt von 2 Mol. hat. Die einfachsten Moleküle müssen danach die Zus. $(AgNC_4H_4O_2)_2 \cdot H_2O$ haben, und das Komplexsalz besteht wahrscheinlich aus 1. $AgN(C_4H_4O_2)$ und 2. $AgO(C_4H_4NO)$. Möglicherweise lagert 1. in wss. Lsg. W. an und wird so zur Base ähnlich wie NH_3.

Als weiteres Beispiel einer tautomer reagierenden S. wurde das $AgNO_2$ untersucht. Die spezifische Leitfähigkeit der Lsg. bei 25° ergab sich zu 0,002089 für ein in der Kälte entstandenes, zu 0,002091 für ein umkristallisiertes Salz, die Löslichkeiten ergaben sich zu 0,0263, resp. 0,0264 Mol. im l. Der Dissociationsgrad der gesättigten Lsg. berechnet sich zu 0,53. (Wanderungsgeschwindigkeit des NO_2' = 70,6.) Das Löslichkeitsprod. $[Ag^{\cdot}]\cdot[NO_2]'$ berechnet sich zu $2,4 \times 10^{-4}$, ABEGG, PICK fanden durch Potentialmessungen $2,1 \times 10^{-4}$. Die geringe Dissociation des $AgNO_2$, die gegenüber dem Silberacetat als Ausnahme von der „Parallelitätsregel" erscheint, ist am besten durch die Annahme zu erklären, daſs neben der n. dissociierten Ag·O·Form das wenig dissociierte N·Salz analog wie beim Hg-Nitroform vorhanden ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 973; C. **1905**. I. 1132). In verd. Lsgg. des $NaNO_2$ ist eine erhebliche Komplexbildung des $AgNO_2$ nicht vorhanden. Daſs $AgNO_2$ wie ein swl. Salz durch Zusatz eines gleichen Anions in n. Weise beeinfluſst wird, bestätigen die Messungen der EMK. einer Konzentrationskette. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1259—66. 21/4. [22/3.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

H. D. Dakin, *Bildung von Glyoxylsäure.* (Vgl. S. 822.) Kreatin u. Kreatinin liefern bei der Oxydation mit H_2O_2 groſse Mengen von Glyoxylsäure. Geringere Mengen enthält man auch aus Glykolsäure, Sarcosin, Betain, Hippursäure. Ein wenig Glyoxylsäure bildet sich auch, wenn Dextrose oder Pepton mit einem Überschuſs von H_2O_2 mit einer Spur Eisensulfat behandelt werden. Zum Nachweis der Glyoxylsäure wurden das Ca-Salz, das Phenylhydrazon, die Anilinoxalatprobe (PERKIN und DUPPA), wie auch die Rkk. mit Skatol, Indol und Tryptophan angewendet. Vorteilhafter als das Phenylhydrazon der S. ist zur Identifizierung die Verb. mit Aminoguanidin anzuwenden: $NH_2\cdot C(NH)\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2H$, kristallisiert aus W. in schönen Nadeln, mit Kristallwasser; ll. in SS. und Alkalien. F. gegen 155° (ohne Kristallwasser). Eine Substanz, die die Glyoxylrk. gibt, bildet sich leicht bei der Autooxydation von wss. Lsgg. von Glykokoll, Kreatin und Kreatinin. Obgleich geringe Mengen von Glyoxylsäure aus Blut, Leber, Muskel, Urin isoliert werden können, wie auch aus Kulturlsgg., in welchen Bakterien oder Schimmel wachsen, ist es nicht sicher, daſs sie ein direktes Prod. des Zellstoffwechsels ist. Die von EPPINGER (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 492; C. **1905**. II. 154) vorgeschlagene Glyoxylrk. im Urin ist nicht zuverlässig. Die Ggw. von Glyoxylspuren im Urin dürfte auf die Oxydation von Kreatinin zurückzuführen sein. Zusatz von H_2O_2 zu Urin veranlaſst die B. einer beträchtlichen Menge von Glyoxylsäure. (Journ. of Biol. Chem. **1**. 271—78. März. [22/1.] Lab. von C. A. HERTER.) RONA.

P. A. Levene, *Glykokollpikrat.* Zu 1 Teil Glykokoll, gel. in h. W., werden 4 Gewichtsteile Pikrinsäure, gel. in A., zugefügt; in der Kälte scheiden sich schwach gelbliche Blättchen aus. Aus W. umkristallisiert, F. 190°. Zus.: $C_2H_5NO_2\cdot C_6H_3N_3O_7$. Die Verb. ist zur Trennung eines Glykokoll-Alanin-Gemisches geeignet. (Journ. of Biol. Chem. **1**. 413—14. März. [16/1.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) RONA.

Aristides Kanitz, *Die Affinitätskonstanten einiger Eiweiſsspaltungsprodukte.* Die Spaltungsprodd. sind wie die Muttersubstanz amphoter. Durch Unters. immer komplizierterer Spaltungsprodd. kann man vielleicht schlieſslich etwas über die — bisher noch unbekannten — Verhältnisse des Eiweiſses selbst aussagen. Vf. untersucht das *Lysin*, *Arginin* und namentlich das *Histidin* bei 25°. Alle drei bilden auch mit zwei Äquivalenten S. Salze. Das Verhältnis der *KK.* als S. und als Base zum Ionenprod. des W. ergibt sich für die erste und die zweite Basen-

dissociation aus der gleichen Formel, wenn auch mit geringerer Genauigkeit, da einige Korrektionsgrößen schwierig zu bestimmen sind. Im Prinzip ist die Zuckerinversion der Esterkatalyse als Mittel zur Best. der H·-Konzentration vorzuziehen. Die Schärfe des Umschlags des Phenolphtaleïns leidet durch die Ggw. der Hexonbasen. Die Best. der OH′-Konzentration durch Esterverseifung führt den Vf. nicht zu brauchbaren Resultaten. Bei der Leitfähigkeitsmethode kann die Hydrolyse der Histidinsalze nur in relativ konz. Lsgg. durch Zusatz von Histidin zurückgedrängt werden, für verd. Lsgg. leitet das Histidin zu gut, und Vf. muß das Leitvermögen des nicht hydrolysierten Salzes per analogiam finden (Tetramethylendiamindichlorid).

Für das Histidinhydrochlorid ergibt sich $\frac{K_b}{K_w}$ zu 5,1 × 10⁵, $\frac{K_s}{K_w}$ = 2,0 × 10⁶; $\frac{K_{bb}}{K_w}$ (K_{bb} = zweite Basendissociationskonstante) steigt von 50 bis 110. Aus der Methylacetatkatalyse ergibt sich 68. Aus Beobachtungen mit dem sehr wenig hydrolysierten Histidinhydrochlorid folgt $\frac{K_b}{K_w}$ = ca. 3 × 10^5.

Arginindinitrat zersetzt sich bei 148—150°, Lysindichlorid bei 198—202°. Das Monochlorid, bezw. Mononitrat scheint nicht merkbar hydrolysiert zu sein, was aus Bestst. der Leitvermögen sowie aus dem Unvermögen, Methylacetat merklich zu spalten, hervorgeht. Das Arginin besitzt keine Säureeigenschaft. Für das Lysindichlorid ergibt sich aus Katalyseverss. $\frac{K_{bb}}{K_w}$ zu 150, ähnlich aus Leitvermögensmessungen; für Arginindinitrat ist der Wert 204.

Hystidin ist der Stoff, bei dem bis jetzt die Eigenschaft als Base und S. zugleich am meisten entwickelt gefunden ist. Vergleicht man die Werte für Leucin und Lysin, so vergrößert der Eintritt der zweiten Aminogruppe die K_b des Leucins auf das 5 × 10^4-fache, während K_s nur 10 mal kleiner geworden ist. Da das Guanidin eine starke Base ist, ist es nicht verwunderlich, daß die Aminovaleriansäure durch Eintritt der Guanidingruppe jeden Säurecharakter verliert. K_{bb} ist stets wesentlich kleiner als K_b:

25°	Histidin	Arginin	Lysin
Erste Basen-Dissociationskonstante .	$5{,}7 \times 10^{-9}$	$<1{,}0 \times 10^{-7}$	$<1{,}0 \times 10^{-7}$
Zweite Basen-Dissociationskonstante	$5{,}0 \times 10^{-12}$	$2{,}2 \times 10^{-12}$	$1{,}1 \times 10^{-12}$
Säuren-Dissociationskonstante . .	$2{,}2 \times 10^{-9}$	$>1{,}11 \times 10^{-14}$	ca. $1{,}2 \times 10^{-12}$

(Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 476—95. 25/4. [21/3.] Leipzig. Chem. Abt. d. physiol. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. von Bartal, *Über das Kohlenoxybromid.* Vf. prüft zunächst die älteren Verff., nach denen angeblich *Kohlenoxybromid* entstehen soll. Nach der Methode von EMMERLING und LENGYEL durch Oxydation von Chlf. durch Kaliumdichromat u. H_2SO_4 lassen sich nur äußerst geringe Mengen des Körpers gewinnen, die durch Überführung in Kristallviolett nachgewiesen wurden. Die Hauptrk. ist die B. von CO_2, H_2O und Brom. Dann wurde das BESSONsche Verf., Erhitzen von Borbromid mit Phosgen auf 150°, geprüft. Zu diesem Zweck gibt Vf. ein praktisches Verf. zur Darst. von *Borbromid* an, das darin besteht, daß man Brom über ein im Verbrennungsofen erhitztes Gemisch von 10 g Bor u. 1 g Magnesium leitet. (Rauchende Fl., Kp. 90,6°.) Auch das BESSONsche Verf. liefert höchstens Spuren von Kohlenoxybromid. Es entstehen dabei andere, anscheinend noch unbekannte Prodd.: ein bei —100° noch nicht verflüssigtes Gas und eine bei —20° sd. Fl. Die höher sd.

Prodd. erwiesen sich als untrennbare Gemische. Kohlenoxysulfid reagiert mit Brom schwierig u. nur unter B. von Bromschwefel u. Kohlenoxyd, mit Antimontribromid gar nicht. Auch aus Kohlenoxyd u. Brom entstehen keine nennenswerten Mengen Oxybromid. Schließlich gelang die Darst. des gesuchten Körpers durch Erhitzen von 100 g Tetrabromkohlenstoff mit 90 ccm konz. H_2SO_4 (97—99%ig) auf 150 bis 160°. Die überdestillierte Fl. wird durch Schütteln mit Quecksilber u. schließlich mit Antimonpulver von Brom befreit. Das reine *Kohlenoxybromid*, $COBr_2$, ist eine farblose, schwere, an der Luft rauchende Fl. vom Kp. 64—65°. Sie wird bei der Dest. wenig, bei Rotglut völlig zers. K. W. wirkt nur langsam ein, Quecksilber fast gar nicht. Die Dämpfe greifen Kautschuk stark an. D^{15}. 2,45. Bei Ggw. einer Kontaktsubstanz, wie $ZnBr_2$ oder $AlBr_3$, bildet es violette Farbstoffe der Kristallviolettgruppe, ohne die Kontaktsubstanz dagegen z. B. mit Dimethylanilin nur p-Bromdimethylanilin. (LIEBIGs Ann. **345**. 334—53. 3/4. 1906. [19/11. 1905.] Berlin. Anorg. Lab. der Techn. Hochschule und Budapest. I. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Theodor Wallis, *Über die Synthese des Cyans und Cyanwasserstoffs aus den Elementen.* Die in den Lehr- und Handbüchern verbreitete Angabe, daß MORREN Cyan erhalten habe, als er Induktionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre überspringen ließ, ist ungenau. MORREN hat anscheinend nicht mit Induktionsfunken, sondern mit Flammenbogen gearbeitet. Hierbei entsteht aber kein Cyan. Auch mit Induktionsfunken entsteht kein Cyan, wohl aber bei Ggw. von Wasserstoff Cyanwasserstoff. In größerer Menge entsteht letzterer noch aus einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff mit dem Flammenbogen. Freies Cyan entsteht nicht als primäres Prod. aus den Elementen, sondern als Zersetzungsprod. von HCN z. B. im Hochofen. Zur Erkennung von Cyan neben HCN leitet man das Gas durch angesäuerte $AgNO_3$-Lsg., die Cyan kaum absorbiert. Die absorbierten Spuren kann man nach dem Abfiltrieren des AgCN, durch Fällen des Silbers mit Schwefelammonium, Eindampfen der Fl. mit etwas NaOH und Rk. auf Rhodan nachweisen. Zur quantitativen Best. leitet man das Gasgemisch in Alkalilauge, auf die Cyan nach folgender Gleichung einwirkt:

$$(CN)_2 + 2KOH = KCN + KCNO + H_2O.$$

Dann wird in einem aliquoten Teil der Cyanwasserstoff titriert. Die Titration ergibt die Gesamtmenge des absorbierten HCN und die der Hälfte des vorhandenen Cyans entsprechende, beim Einleiten in KOH entstandene Menge HCN. Das Cyan des Cyanats wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in Ammoniak übergeführt u. dieses in titrierte S. überdestilliert. Man kann auch die zu untersuchenden Gase in Ammoniak leiten, das Cyanid titrieren und das Cyanat durch Eindampfen in Harnstoff überführen und diesen wägen. Nach den gebräuchlichen Darstellungsmethoden erhält man fast stets Cyan, das HCN enthält. Reines Cyan entsteht aus $Hg(CN)_2$, AgCN oder Oxamid und P_2O_5, wenn man das Gas über mit Silberlsg. befeuchtete Watte streichen läßt. (LIEBIGs Ann. **345**. 353—62. 3/4. Halle. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

D. Venditori, *Über die Reduktion von Ferricyankalium.* Nach WILLIAMSON (LIEBIGs Ann. **57**. 237) verläuft die Einw. von H_2S auf Ferricyankalium nach der Gleichung:

$$8Fe(CN)_6K_3 + 3H_2S = 6Fe(CN)_6K_4 + 2Fe(CN)_6H_3 + 3S =$$
$$6Fe(CN)_6K_4 + Fe(CN)_2 + 3HCN,$$

d. h. 100 Tle. Ferricyankalium müßten 83,91 Tle. Ferrocyankalium und 10,17 Tle.

eines Rückstandes ergeben. Nach Vf. liefert Ferricyankalium mit H_2S langsam in der Kälte, rasch in der Wärme neben Ferrocyankalium einen zunächst grünlichen, dann hellblauen Nd., der, von anhaftendem Schwefel befreit, bei der quantitativen Analyse sich als *Ferrocyanferrokalium*, $Fe_2(CN)_6K_2$, erwies. Die gleiche Verb. hinterbleibt auch nach ERLENMEYER bei der Darst. von HCN aus Ferrocyankalium durch verd. H_2SO_4. Liefert beim Kochen mit KOH-Lsg. $Fe(OH)_3$, u. in Lsg. geht Ferrocyankalium. Quantitative Verss. ergaben, daſs aus 100 Tln. Ferricyankalium 71,25 bis 73,9 Tle. Ferrocyankalium u. 17,82—18,4 Tle. $Fe_2(CN)_6K_2$ entstanden. Danach verläuft die Reduktion von Ferricyankalium durch H_2S entsprechend der Gleichung:

$$6Fe(CN)_6K_3 + 3H_2S = 4Fe(CN)_6K_4 + Fe_2(CN)_6K_2 + 6HCN + 3S,$$

nach der man aus 100 Tln. $K_3Fe(CN)_6$ 74,57 Tle. $K_4Fe(CN)_6$ u. 17,52 Tle. $Fe_2K_2(CN)_6$ zu erwarten hätte. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 370—73. 1/4.*)

ROTH-Breslau.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen.* XIX. Abhandlung. *Über Dihydrazidchloride. Dihydrazidchloride* (Formel I.) entstehen, entsprechend der B. von Amid- und Imidchloriden bei Einw. von PCl_5 auf die sekundären s. Säurehydrazide, RCONHNHCOR oder RC(OH):N-N:C(OH)R, in guter Ausbeute. Daneben werden noch die entsprechenden *Furodiazolabkömmlinge* (Formel II.) erhalten, die in überwiegender Menge oder fast ausschlieſslich sich bilden, wenn kein Überschuſs an PCl_5 angewandt wird. *Phosphoroxychlorid* führt Dibenzoylhydrazin quantitativ in Diphenylfurodiazol über, das bis 209° durch PCl_5 nicht angegriffen wird. *Thionylchlorid* verwandelt die sekundären s. Säurehydrazide ebenfalls in Furodiazole.

I. $RC{<}^{N\cdot N}_{Cl\ \ Cl}{>}CR$ II. $RC{<}^{N\cdot N}_{-O-}{>}CR$ III. $RC{<}^{N\cdot N}_{-S-}{>}CR$

Die Dihydrazidchloride, deren erster Repräsentant von GÜNTHER (LIEBIGS Ann. **252**. 64) beschrieben worden, gehen bei längerem Erhitzen mit W. oder wss. A., schneller beim Kochen mit wss. oder alkoh. $AgNO_3$-Lsg. in die entsprechenden Furodiazole über. Beim Erhitzen mit P_2S_5 geben sie die entsprechenden *Thiodiazole* (Formel III.), mit überschüssigem NH_3 oder Aminen die entsprechenden *Pyrrodiazole* (Formel IV.) Hydroxylamin liefert ein Derivat der bisher noch nicht

IV. $RC{<}^{N\cdot N}_{NR}{>}CR$ V. $C_6H_5C{<}^{N-N}_{N(OH)}{>}CC_6H_5$ VI. $RC{<}^{N\text{———}N}_{NH\cdot NH}{>}CR$

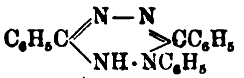
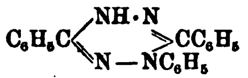
bekannten *N-Oxypyrro-bb₁-diazole*, das *N-Oxydiphenylpyrro-bb₁-diazol* (Formel V.). Mit Hydrazinhydrat entstehen stets *v-Dihydrotetrazine* (VI.), die, identisch mit den von PINNER dargestellten Verbb., sich zu den entsprechenden *Tetrazinen* (VII.), besonders mit Amylnitrit oxydieren lassen. Letztere entstehen auch als Nebenprod.

VII. $RC{<}^{N\cdot N}_{N:N}{>}CR$ VIII. $RC{<}^{N\text{——}N}_{N(NH_2)}{>}CR$ IX. $C_6H_5C{<}^{NH\cdot N}_{N-N\cdot COC_6H_5}{>}CC_6H_5$

bei der Darst. der v-Dihydrotetrazine. Die von PINNER beobachtete Umlagerung von v-Dihydrotetrazinen in *s. Dihydrotetrazine* scheint, nach Verss. beim Di-p-bromphenyl-v-dihydrotetrazin, besonders leicht in alkoh. Lsg. unter dem Einfluſs von HCl-Gas vor sich zugehen. Die von PINNER (LIEBIGS Ann. **297**. 238) in Möglichkeit gezogene Annahme, daſs es sich hierbei um Aminopyrrodiazole (Formel VIII.) handele, wird wohl hinfällig, da derartige Verbb. als die beständigeren doch direkt bei der Umsetzung der Dihydrazidchloride mit Hydrazin hätten entstehen müssen. — Beim Zusammenschmelzen von Benzhydrazid mit Dibenzoylhydrazidchlorid entsteht eine Verb. $C_{21}H_{16}ON_4$, die ein *Benzoyldiphenyl-s-dihydrotetrazin* (Formel IX.)

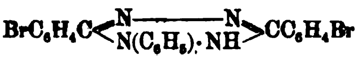
darstellt, wie aus einem Vergleich mit dem synthetisch gewonnenen *Benzoyldiphenyl-v-dihydrotetrazin* (Formel X.) und aus ihrem Verhalten bei der Spaltung im Einschmelzrohr bei 130—140° — B. von *Diphenyl-s-dihydrotetrazin* neben *Benzoesäure* — hervorging.

X. XI. XII.

Bei Einw. von Phenylhydrazin auf Dibenzhydrazidchlorid in alkoh. Lsg. entstehen 2 Körper, von denen der eine, F. 126°, die Formel des *Triphenyl-v-dihydrotetrazins* (Formel XI.) und der andere, F. 263°, die Formel des *Triphenyl-s-dihydrotetrazins* (Formel XII.) besitzen dürfte. In Einklang damit steht, daß der niedriger schm. Körper beim Kochen mit alkoh. HCl in das Isomere, F. 263°, überging. Letzteres liefert mit HNO_2 Diphenylpyrrodiazol, analog dem von PINNER (l. c.) beobachteten Übergang von s. Dihydrotetrazinen in Pyrrodiazole, unter Abspaltung des NC_6H_5-Restes. *Triphenyl-v-dihydrotetrazin* gibt mit HNO_2 Diphenylfurodiazol. — *Di-p-brombenzhydrazidchlorid* liefert in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin sofort das Umlagerungsprodukt, das *Phenyldibromphenyl-s-dihydrotetrazin* (Formel XIII.), während bei Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel das gefärbte isomere *Phenyldibromphenyl-v-dihydrotetrazin* (XIV.) entstand, das mit alkoh. HCl in das erstgenannte Isomere überging.

XIII. XIV.

Mit Natriumalkoholaten liefern die Dihydrazidchloride in alkoh. Lsg. die den Imidoäthern entsprechenden *Dihydrazidoäther*, $RC(OC_2H_5):N\cdot N:C(OC_2H_5)R$, die durch Mineralsäuren erst bei höherer Temperatur in S., Hydrazin und A. gespalten werden und mit alkoh. NH_3 im Bombenrohr bei 200° Pyrrodiazol geben. — Bei Verss., Benzhydrazidchlorid aus Benzhydrazid zu gewinnen, entstand im wesentlichen *Diphenylpyrrodiazol* neben einem phosphorhaltigen *Körper*, $C_{21}H_{19}O_3N_6P$, vielleicht der Formel $P(:NHNCOC_6H_5)_2(C_6H_5CONHNH)$. (J. f. pr. Chem. [2] 78. 277—87. 24/3. Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

R. Stollé u. Karl Thomä, *Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen. XX. Abhandlung. Über Dibenzoylhydrazidchlorid* (vergl. vorsteh. Ref.). *Dibenzoylhydrazidchlorid*, $C_{14}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_5C(Cl):N\cdot N:(Cl)CC_6H_5$. B. beim Erwärmen von bei 100° getrocknetem, mit PCl_5 (3—4 Mol.) gut gemischtem Dibenzoylhydrazin (1 Mol.) gegen 110° neben *Diphenylfurodiazol*, F. 137° (Ausbeute 80% des angewandten Hydrazins). Kleine Prismen (aus A.), F. 123°; ll. in Ä., h. A., weniger leicht in k. A. und PAe., unl. in W. Wird bei längerem Kochen mit W. zu Diphenylfurodiazol zers. Letzteres entsteht auch in Form der $AgNO_3$-Doppelverb. beim Erhitzen der alkoh. Lsg. mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg., wie schon GÜNTHER (LIEBIGs Ann. 252. 58) gezeigt hat. — *Diphenylthiodiazol*, $C_{14}H_{10}N_2S$ (Formel III. im vorsteh. Ref.; $R = C_6H_5$). B. beim Erhitzen von Dibenzoylhydrazidchlorid mit der dreifachen Menge P_2S_5 im Vakuum auf 200°. Aus A. Blättchen, F. 141—142°. — *Diphenylpyrrodiazol*. B. bei 6-stdg. Erhitzen von 2 g Dibenzoylhydrazidchlorid mit alkoh. NH_3 im Einschmelzrohr auf 180° (Ausbeute 1,2 g) neben Diphenylfurodiazol. — *Triphenylpyrrodiazol*, $C_{20}H_{15}N_3$ (Formel IV. im vorst. Ref.; $R = C_6H_5$). Bei etwa ½-stdg. Erhitzen von Dibenzoylhydrazidchlorid

(1 Mol.) mit Anilin (4 Mol.) im Luftbade auf 170°. Aus A. farblos, beim Absaugen sich verfilzende Nädelchen, F. 292° [PELLIZZARI und ALCIATORE (Gaz. chim. ital. **31**. II. 130; C. **1901**. II. 1013): 304—305°], swl. in k., wl. in h. A., fast unl. in Ä. und W., l. in sd. Mineralsäuren; beim Erhitzen unzers. flüchtig. Aus der h. Lsg. in konz. HCl schied sich beim Erkalten das entsprechende Chlorhydrat, kleine Kristalle, ab. — *N-Tolyldiphenylpyrro-bb₁-diazol*, $C_{21}H_{17}N_3$. B. bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von Dibenzoylhydrazidchlorid mit o-Toluidin im Luftbade auf 200°. Aus Alkohol Schüppchen, F. 184°, kaum l. in W. und Ä. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. Ag-haltige Nädelchen, F. 278° unter Gasentw. Das analog mit Xylidin gewonnene entsprechende *Xylyldiazol*, $C_{22}H_{19}N_3$, bildet glänzende, sich verfilzende Nädelchen, F. 252°, l. in A., kaum l. in W. und Ä. Die alkoh. Lsg. gibt mit $AgNO_3$-Lsg. einen weißen Nd.

N-Oxydiphenylpyrro-bb₁-diazol, $C_{14}H_{11}ON_3$ (Formel V. im vorst. Ref.). B. bei 6-stdg. Erhitzen von Dibenzoylhydrazidchlorid mit Hydroxylamin in alkoh. Lsg. am Rückflußkühler. Aus wenig absolutem A. Prismen, F. 185—186°, kaum l. in W., l. in A., Ä. und Bzl., verd. Alkalien und NH_3; aus diesen Lsgg. durch SS. wieder fällbar. $AgNO_3$-Lsg. erzeugt eine Trübung, bei Ggw. von wenig, NH_3 einen im Überschuß von NH_3 und in verd. HNO_3 l. Nd. Mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. entsteht bei Zusatz von wenig alkoh. NH_3 das zuerst von MITSCHERLICH (LIEBIGs Ann. **9**. 413) beschriebene *Salz* $Ag(NH_3)_2NO_3$. — *Diphenyl-v-dihydrotetrazin*, $C_{14}H_{12}N_4$. B. bei 1-stdg. Erhitzen von 5 g Dibenzoylhydrazidchlorid in absolut alkoh. Lsg. mit 3 g Hydrazinhydrat am Rückflußkühler (Ausbeute 1,6 g u. an dem durch Oxydation des Rk.-Prod. entstandenen Diphenyltetrazin 1,2 g neben Diphenylfurodiazol), F. 192°. Liefert (0,5 g) bei 12-stdg. Erhitzen in Bzl. mit 0,6 g C_6H_5COCl und 1 g calcinierter Soda am Rückflußkühler das entsprechende *Benzoylderivat* (Formel X. im vorst. Ref.), aus Bzl. gelbe Nädelchen, $C_{21}H_{16}ON_4$, F. 208° unter Gasentw., l. in A. und Bzl., weniger l. in Ä., unl. in W., SS. u. Alkalien. Liefert in alkoh. Lsg. mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. eine gelbe, in überschüssigem NH_3 l. Ag-Verb. Das isomere *Monobenzoyldiphenyl-s-dihydrotetrazin*, $C_{21}H_{16}ON_4$ (Formel IX. im vorst. Ref.), entsteht beim Erhitzen eines innigen Gemisches gleicher Teile von Dibenzoylhydrazidchlorid und Benzhydrazid auf 130—135°. Aus absolutem A. farblose Kristalle, F. 240°, l. in A., wl. in Ä., etwas l. in h. W., leichter l. in verd. Alkalien u. NH_3. Die Lsg. in wenig NH_3 gibt mit $AgNO_3$ — und ebenso die alkoh. Lsg. — einen weißen, im überschüssigen NH_3 l. Nd. Spaltet sich bei längerem Erhitzen mit alkoh., wss. HCl im Einschmelzrohr auf 130—140° in das *Diphenyl-s-dihydrotetrazin*, F. 258°, und *Benzoesäure*. — *Triphenyl-s-dihydrotetrazin*, $C_{20}H_{16}N_4$ (Formel XII. im vorst. Ref.). B. neben dem isomeren *Triphenyl-v-dihydrotetrazin* (s. u.) beim $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 10 g Dibenzoylhydrazidchlorid in absolutem A. mit 12 g Phenylhydrazin am Rückflußkühler. Farblose Kristalle, F. 263°, unl. in W., wl. in verd. SS. und wl. in A., beständig gegen verd., sd. HCl. Reduziert bei längerem Kochen FEHLINGsche Lsg. Gibt in alkoh. Lsg. mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. und wenig NH_3 einen weißen, in überschüssigem NH_3 l. Nd. HNO_2 führt in *Diphenylpyrrodiazol*, F. 189°, über. — *Triphenyl-v-dihydrotetrazin*, $C_{20}H_{16}N_4$ (Formel XI. im vorst. Ref.). Aus A. durch W. goldglänzende Nadeln, F. 126°, ll. in A., Ä. und organischen Solvenzien, unl. in W. Liefert mit verd. Mineralsäuren Salze (Chlorhydrat, ll. in A., unl. in Ä. u. k. W., zers. sich in sd. W.). Die alkoh. Lsg. wird durch alkoh. $AgNO_3$-Lsg. reduziert. Spaltet sich bei längerem Kochen mit verd. HCl; mit alkoh. HCl geht es in das Isomere, F. 263°, über. HNO_2 spaltet zu *Diphenylfurodiazol*. — *Dibenzhydrazidoäther*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5C(OC_2H_5):N\cdot N:C(OC_2H_5)C_6H_5$. B. Eine aus 0,83 g met. Na und absolutem A. bereitete Alkoholatlsg. wurde, mit 5 g fein zerriebenem Dibenzoylhydrazidchlorid gemischt, bis zur schwach alkal. Rk. erhitzt. Neben Diphenylfurodiazol farblose Oktaeder des Äthers, F. 83—84°, ll. in A. und

Ä., unl. in W. und sehr beständig, selbst gegen sd. W. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 288—300. 24/3. Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

P. Gaubert, *Über den Zustand von Färbmitteln in künstlich gefärbten Kristallen.* Im Anschlufs an frühere Unterss. (S. 930 u. 1095) löste Vf. 12 g *Phtalsäure* in 1 l h. W. mit bekanntem Methylenblaugehalt und liefs durch Abkühlung sich gefärbte Kristalle bilden. Wurden dabei bis auf die Temperatur die Kristallisationsbedingungen genau gleich gehalten, u. bezeichnet C_1 den *Methylenblaugehalt* in 1 g Fl., C_2 den in 1 g Phtalsäure, so erwies sich C_1/C_2 in allen Fällen fast gleich, woraus zu schliefsen ist, dafs das Methylenblaumolekül in der Fl. wie in der Phtalsäure sich im gleichen Zustande befindet, dafs also in letzterem Falle eine feste Lsg. vorliegt. Zu gleichen Resultaten führten Verss. mit Harnstoffnitrat u. Methylenblau. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 936—38. [17/4.*].) HAZARD.

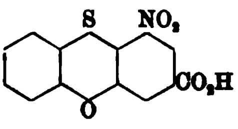
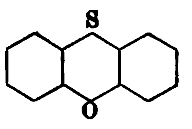
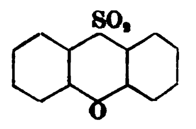
P. Pfeiffer u. **J. Monath**, *Über Nitrostilbene.* Vor kurzem haben SACHS und HILPERT (S. 1167) die Darst. des *2-Nitrostilbens* aus dem 2,4-Dinitrostilben (THIELE, ESCALES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2842; C. **1901**. II. 989) beschrieben. In abgeänderter Form haben die Vff. die gleiche Synthese ausgeführt. — Ebenso wie 2,4-Dinitrotoluol kondensieren sich auch 2,6-Dinitrotoluol u. 2,4,6-Trinitrotoluol mit Benzaldehyd zu *2,6-Dinitrostilben*, bezw. *2,4,6-Trinitrostilben* (GSCHWIND, Dissert. Genf, 1904). — 5 g salzsaures Nitroaminostilben werden in 35—40 ccm halbverd. HCl bei 0° mit einer Lsg. von 3 g $NaNO_2$ in 10 ccm Wasser diazotiert, das ausgeschiedene, bei 105—110° verpuffende Diazoniumchlorid wird abfiltriert und in alkoh. Suspension mit einer alkal. Zinnoxydullsg. reduziert, die aus 4,5 g $SnCl_2$ in 10 ccm W. und konz. KOH bis zur Lsg. das anfangs gebildeten Nd. hergestellt wird. Durch Zers. des Sn-Salzes mit H_2S wurde das *2-Nitrostilben*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, gewonnen; gelbe Nadeln aus A.; F. 78°. — Durch 2-stdg. Erhitzen von 5 g 2,6-Dinitrotoluol mit 3,5 g Benzaldehyd und 10 Tropfen Piperidin auf ca. 130° wird das *2,6-Dinitrostilben*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$, dargestellt; gelbe Nadeln aus Bzl., F. 86°. — 10 g 2,4,6-Trinitrotoluol, 4,8 g Benzaldehyd und 10—15 g Piperidin geben bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade das *2,4,6-Trinitrostilben*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$; F. 158°. — *Benzoladditionsprod.* Hellgelbe Tafeln oder Blättchen, verwittern an der Luft. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1304—6. 21/4. [26/3.] Zürich. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

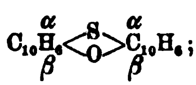
A. Pochettino, *Über das photoelektrische Verhalten des Anthracens.* Vf. untersucht drei Proben, die verschiedene Eigenfarbe u. bei der Bestrahlung mit elektrischem Licht verschiedene Fluoreszenzfarbe zeigen. Das reinste Präparat (Ludwigshafen) ist rein weifs und fluoresziert violett. Beim Bestrahlen werden Elektronen ausgesandt. Die Mefsvorrichtung ähnelt ganz den bei der Unters. der Radioaktivität gebräuchlichen. Der photoelektrische Effekt nimmt mit der Zeit ab, erscheint aber nach dem Aufbewahren im Dunkeln wieder in alter Stärke. Die Vorgänge komplizieren sich durch die Umwandlung in Dianthracen (LUTHER-WEIGERT, Z. f. physik. Ch. **51**. 297 und **53**. 385; C. **1905**. I. 1152; II. 1635); es soll untersucht werden, ob das Dianthracen ebenfalls einen photoelektrischen Effekt zeigt. In geschmolzenem Zustande zeigt sich das Nachlassen des photoelektrischen Effekts nicht oder nur ganz schwach. Auch ist der Effekt wegen der gröfseren Homogenität des Körpers weit höher. Vf. kann einen Einflufs eines magnetisches Feldes nachweisen. Die Leitfähigkeit der Luft ist, wenn die Kraftlinien senkrecht zur Emissionsrichtung verlaufen, um ca. 10% schwächer als ohne Feld. Im Vakuum löst sich das Anthracen positiv auf. In Bzl. gel. Anthracen zeigt denselben photoelektrischen Effekt, *Phenanthren* ebenfalls, aber etwas schwächer. Hier sind die

Ermüdungserscheinungen zwar schwächer als beim Anthracen, aber noch bemerkbar. Beim *Anthrachinon*, *Naphtol*, *Naphtalin*, *Alizarin* und *Fluoren* sind keine Ermüdungserscheinungen zu bemerken, und der photoelektrische Effekt ist recht schwach. — Je reiner das Anthracen, desto deutlicher ist der Effekt, doch zeigt auch das Rohanthracen ihn noch in erheblichem Mafse. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 355—63. 1/4.*) W. A. ROTH-Greifswald.

B. Pfyl und **W. Scheitz**, *Über kristallisierte Salze des Safranfarbstoffs.* (Vgl. F. DECKER, S. 569.) Die Vff. untersuchten die salzbildenden Eigenschaften des *Crocetins;* sie stellten sich das letztere her, indem sie Safran im Vakuum auf dem Wasserbad scharf trockneten, dann fein zerrieben, diese Operation wiederholten, das staubtrockene Pulver nach erschöpfender Behandlung mit PAe. und Chlf. mit absol. A. im Extraktionsapp. aussogen, den alkoh. Extrakt auf $^1/_{10}$ seines Volumens eindampften, das sich abscheidende rote Pulver absogen, in $^1/_{10}$-n. HCl aufnahmen und damit etwa $^1/_4$ Stunde kochten. Dabei schied sich das Crocetin in amorphen Flocken ab, die nach dem Filtrieren und Trocknen eine staubtrockene, körnige Substanz bildeten, welche nicht die geringste Neigung zum Verharzen zeigte. Das Crocetin ist eine starke S., die sogar aus Dicarbonat CO_2 austreibt; es bildet nur Salze mit NH_3, Chinin und Brucin; das NH_4-Salz entsteht in mkr., seideglänzenden, lanzettlichen Nadeln und Kügelchen, wenn man Crocetin in NH_3 auflöst, oder besser, wenn man zur alkoh. Lsg. des Crocetins alkoh. NH_3 gibt oder NH_3 vorsichtig unter Kühlung einleitet. Das Chininsalz (gelbe, teilweise kugelartig angeordnete Nädelchen), sowie das Brucinsalz (dunkler gelbe Stäbchen) werden durch Umsetzung der Crocetinammoniumlsg. mit salzsaurem Chinin und Brucin erhalten; diese Salze sind nicht ohne teilweise Zers. umzukristallisieren. (Chem.-Ztg. **30**. 299. 4/4. München. Lab. f. angewandte Chemie an der Univ.) BLOCH.

F. Mauthner, *Über das Phenoxthin und Naphtoxthin.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1411; C. **1905**. I. 1397.) Vf. suchte zur Muttersubstanz der Phenoxthine zu kommen; es gelang ihm auf dem Wege: 4-Chlor-3,5-dinitro-1-benzoesäure + Thiobrenzkatechin ⟶ 4-Nitrophenoxthin-2-carbonsäure (I.) ⟶ 4-Aminophenoxthin-2-carbonsäure ⟶ Phenoxthin-2-carbonsäure ⟶ Phenoxthin (II.); letzteres geht durch Oxydation in das Oxyd, resp. Dioxyd (III.) über. — Naphtoxthin (V.) entsteht leicht aus β-Dioxy-α-naphtylsulfid (IV.) und $OPCl_3$; durch diesen Ringschlufs ist die im β-Dioxy-α-naphtylsulfid bisher nur angenommene o-Stellung der OH-Gruppen zum S erwiesen. — *2-Chlor-3,5-dinitro-1-benzoesäure* kondensiert sich mit Monothiobrenzkatechin nur bis zur 1. Phase, ein Ringschlufs zum Phenoxthinderivat konnte nicht erzielt werden.

I. 
II. 
III. 

IV. 
V.  wahrscheinliche Formeln.

Experimenteller Teil. *4-Chlor-3,5-dinitro-1-benzoesäure*, dargestellt durch zweistündiges Erhitzen von 20 g p-Chlorbenzoesäure mit 250 g konz. H_2SO_4 und 32 ccm rauch. HNO_3 (D. 1,5) auf 135—140°; F. 159°. — Reduziert man 2 g Mononatriumsalz des o-Dioxydiphenyldisulfids mit 20 g Na_2Hg, neutralisiert u. versetzt dann mit einer Lsg. von 3,6 g 4-Chlor-3,5-dinitro-1-benzoesäure in 100 ccm A. und

mit 1,7 g NaOH, gel. in 40 ccm A., und erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluſs, so scheidet sich das Na-Salz (dunkelrote Nadeln) der *4-Nitrophenoxthin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_7O_5NS$, aus; die S. bildet orangerote Nadeln (aus h. Eg.), F. 262°, ll. in A., Aceton u. Eg., wl. in sd. W., Ä. u. Bzl., warme NaOH nimmt schwer mit rotbrauner, konz. H_2SO_4 mit weinroter Farbe auf. — *4-Nitrophenoxthindioxy-2-carbonsäure*, $C_{13}H_7O_7NS$; aus einer Lsg. von 2 g 4-Nitrophenoxthin-2-carbonsäure in 100 ccm Eg. u. 2 g Chromsäure bei einstündigem Kochen am Rückfluſs; schwach gelbe Nadeln (aus verd. Methylalkohol), F. 296—297°, ll. in w. A. u. Eg., wl. in Bzl. u. Xylol. — *4-Nitrophenoxthinoxyd-2-carbonsäure*, $C_{13}H_7O_6NS$; aus 4-Nitrophenoxthin-2-carbonsäure und verd. HNO_3; schwach gelbe Nadeln (aus A.), F. 251—252°, ll. in w. A., Ä. u. Eg., unl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe beim Erwärmen, die auf Wasserzusatz in Gelb umschlägt. — *1-Oxy-3',5'-dinitro-1'-diphenylsulfidcarbonsäure*, $C_{13}H_8O_7N_2S$; aus 3,6 g 2-Chlor-3,5-dinitro-1-benzoesäure, 2 g o-Dioxydiphenyldisulfid und 0,7 g NaOH, wie oben behandelt; gelbe Nadeln (aus Xylol), F. 216—217°, ll. in A. und Ä., wl. in w. Bzl. und Xylol, unl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit hellgrüner Farbe.

4-Aminophenoxthin-2-carbonsäure, $C_{13}H_9O_3NS$; das Na-Salz entsteht durch Reduktion von 4 g Nitrophenoxthincarbonsäure mit einer Lsg. von 30 g Schwefelnatrium und 60 ccm 50%igem A.; farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 250° unter Zers., ll. in A. und Eg., wl. in sd. W.; konz. H_2SO_4 löst farblos; hat schwach basische Eigenschaften, die Salze werden durch Kochen mit W. vollständig dissociiert; ll. in w. verd. Alkalien. — *Acetylverb.*, $C_{15}H_{11}O_4NS$; aus dem Na-Salz in Eg. beim Erhitzen mit Acetylchlorid; farblose Nadeln (aus A.), F. 294—295° unter Zers.; ll. in Eg. und Bzl. und sd. Lg., konz. H_2SO_4 löst in der Wärme mit gelber Farbe, welche auf Wasserzusatz verschwindet. — *Phenoxthin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_8O_3S$; man fügt zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. von 3 g Aminophenoxthincarbonsäure in 180 ccm absol. A. und 2 ccm konz. H_2SO_4 2 g Amylnitrit, läſst 1/4 Stde. stehen, versetzt die Fl., die hierbei zum Teil das *Diazoniumsulfat* in roten Kristallen ausfallen läſst, mit 3 g Cu_2O in der Kälte und erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbad am Rückfluſs; farblose Nadeln (aus Xylol und Eg.), F. 223°, swl. in sd. W., spurweise l. in Lg., wl. in sd. Bzl. u. Xylol, ll. in Eg., A. u. Ä.; konz. H_2SO_4 löst mit roter Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet. — *Phenoxthin*, $C_{12}H_8OS$; man mischt scharf getrocknete Phenoxthin-2-carbonsäure mit dem gleichen Gewicht von reinem CaO, erhitzt rasch und läſst das übergehende Öl erstarren; lange, farblose, angenehm geraniolähnlich riechende Nadeln (aus A.), F. 60—61°, ll. in organischen Lösungsmitteln, mit Wasserdampf schwer flüchtig, wird von konz. HNO_3 (D. 1,4) heftig angegriffen; kalte engl. H_2SO_4 löst mit violetter Farbe, welche beim Erwärmen miſsfarbig wird, auf Zusatz von W. bleibt die Lsg. klar unter B. einer Sulfosäure. — *Phenoxthindioxyd*, $C_{12}H_8O_3S$; aus 0,5 g Phenoxthin in 25 ccm Eg. u. 0,7 g Chromsäure in 10 ccm 90%iger Essigsäure bei einstündigem Erhitzen am Rückfluſs. — Farblose Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 140—141°, ll. in A., Ä. und Bzl., unl. in Lg. und PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, die auf Wasserzusatz unter Trübung verschwindet.

β-Dioxy-α-dinaphtylsulfid (IV.); entsteht durch Einw. von S auf β-Naphtol bei Ggw. von PbO. — *Naphtoxthin*, $C_{20}H_{12}OS$ (V.); entsteht aus 10 g Dioxydinaphtylsulfid in 150 g Xylol u. 10 g $OPCl_3$ beim Erhitzen bei 110° bis zum Aufhören der HCl-Entw.; kleine, gelbe, geruchlose Nadeln (aus Eg.), F. 165—166°, sll. in Ä. u. Bzl., l. in w. A. u. Eg., unl. in Lg. u. PAe., l. in w. konz. H_2SO_4 mit violetter Färbung, die auf Zusatz von W. verschwindet. — *Naphtoxthinoxyd*, $C_{20}H_{12}O_2S$; aus 2 g Naphtoxthin in 100 g Eg. bei zweistündigem Erwärmen mit 1 g Chromsäure in 20 ccm 80%ig. Essigsäure; rotgelbe Nadeln (aus Xylol), F. 220° unter Zers., wl. in w. Xylol, l. in Eg., unl. in A., Ä. und Lg., engl. H_2SO_4 löst mit grüner Farbe, die

auf Wasserzusatz verschwindet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1340—47. 21/4. [19/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) Bloch.

F. Mauthner, *Zur Kenntnis des o,o-Dioxydiphenylsulfids.* Die Unklarheit über die Konstitution des Dioxydiphenylsulfids vom F. 130° und des Thioanisols veranlafste den Vf., die drei symm. Dioxydiphenylsulfide darzustellen u. ihrer Konstitution nach, sowie auch die des Thioanisols aufzuklären. Er erhielt das o,o-Dioxydiphenylsulfid vom F. 142°, das Sulfid vom F. 150° ist von Krafft u. Schönherr (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 821) als p-Verb. aufgeklärt, das Sulfid vom F. 130° dürfte, entgegen M. M. Richters Registrierung als o-Diderivat, m-Derivat sein, wie schon sein Entdecker, Tassinari (Gaz. chim. ital. **23**. I. 194; C. **93**. II. 521) vermutete.

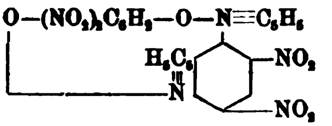
Experimenteller Teil. *Thioguajakol* wurde nach der Leuckartschen Rk. gewonnen; man diazotiert 50 g o-Anisidin mit 95 ccm konz. HCl, 300 ccm W. und 29 g $NaNO_2$, trägt die Diazolsg. portionenweise in eine wss. (400 ccm) Lsg. von Kaliumxanthogenat (500 g) bei 85—90° im Laufe einer Stunde ein, extrahiert das ölige Prod. mit 350 ccm k. A., löst den Rückstand in 350 ccm w. A. verseift jeden Teil gesondert durch 8-stdg. Erhitzen mit je 100 g KOH u. dest. mit Wasserdampf; der in k. A. lösliche Teil ist der *Xanthogensäureester des Thioguajakols*, der in k. A. unl. Teil ist der *Di-o-anisylester der symm. Dithiokohlensäure*, $C_{15}H_{14}O_2S_2$; farblose Blättchen (aus A.), F. 123°. — *o,o-Dimethoxydiphenylsulfid*, $C_{14}H_{14}O_2S$; man mischt 7 g Thioguajakol mit einer Lsg. von 1,5 g Na in 7 ccm absol. A., dest. den überschüssigen A. ab, erwärmt mit 12 g o-Jodanisol und 0,2 g Naturkupfer C $2^1/_2$ Stde. auf 235—240° Aufsentemperatur des Ölbades und destilliert unter Hinzufügung von Zinkstaub mit Dampf. Der Rückstand bildet farblose Blättchen (aus A.), F. 73°, Kp_{10}. 252—258°, sll. in A., Ä., Lg. und Bzl., unl. in PAe., sehr wenig flüchtig mit Wasserdämpfen, l. in konz. H_2SO_4 beim Erwärmen mit blauer Farbe, die auf Zusatz von W. verschwindet. — *o,o-Dimethoxydiphenylsulfon*, $C_{14}H_{14}O_4S$; man trägt 1 g $KMnO_4$ portionenweise in eine Lsg. von 1 g Dimethoxydiphenylsulfid in 50 ccm Eg. ein. Farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 157—158°, ll. in w. A. u. Eg., wl. in sd. Bzl. u. Xylol, unl. in PAe. u. Lg., l. in w., konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, die bei Wasserzusatz verschwindet. — *o,o-Dioxydiphenylsulfid*, $C_{12}H_{10}O_2S$; man verseift 7 g o,o-Dimethoxydiphenylsulfid, gelöst in 50 ccm Xylol, mit 25 g $AlCl_3$ u. erwärmt 2 Stdn. unter Rückflufs. Farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 142°, ll. in Ä., A. u. Eg., sll. in sd. W., Bzl. und Xylol, unl. in PAe. u. Lg., l. in w. engl. H_2SO_4 mit hellgrüner Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet; die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ grün. — *Diacetylverbindung*, $C_{16}H_{14}O_4S$; farblose Nadeln (aus A.), F. 95—96°, ll. in A., Ä. und Eg. — *Diacetyl-o,o-dioxydiphenylsulfon*, $C_{16}H_{14}O_6S$; aus 1 g Diacetyldioxydiphenylsulfid in 40 ccm Eg. und 0,4 g $KMnO_4$ in wss. Lsg.; farblose Nadeln (aus A.), F. 147—148° unter Abspaltung der Acetylgruppe, ll. in A., Ä. und Chlf., wl. in Bzl., unl. in PAe.; konz. H_2SO_4 löst beim Erwärmen mit blauer Farbe. — *o,o-Dioxydiphenylsulfon*, $C_{12}H_{10}O_4S$; aus der Diacetylverb. beim Schmelzen oder beim Verseifen mit W. und konz. NaOH; farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 164—165°, ll. in Ä., A. und Eg., wl. in Bzl., unl. in PAe., die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ rot; engl. H_2SO_4 löst mit blauer Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1347—51. 21/4. [19/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) Bloch.

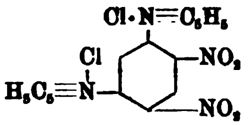
Fritz Reitzenstein u. Julius Rothschild, *Über die Einwirkung von Pyridin auf 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol.* Veranlafst durch die verschiedene Interpretierung der Rk. zwischen Dinitrophenylpyridinchlorid und Anilin, bezw. Bromcyan + Pyridin und Anilin durch Zincke (Liebigs Ann. **333**. 313; C. **1904**. II. 1145) und König (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 105; **70**. 19; C. **1904**. I. 814; II. 1233), versuchten

die Vff. zunächst, ob sich die ZINCKEsche Rk. auch bei direkter Verwendung von Pyridin, Chlordinitrobenzol und Amin ausführen läfst; es zeigte sich, dafs die Rk. mit Benzidin oder Anilin bei Ggw. von überschüssigem Pyridin zum Teil im ZINCKEschen Sinn verläuft. Die Rk. mit Dinitrophenylpyridinchlorid wurde noch auf einige Benzidinderivate ausgedehnt. — Aus 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol entsteht mit Pyridin neben Dinitrophenylpyridiniumdinitrophenylat das Dinitrophenyldipyridindichlorid, das mit Aminen dieselben Verbb. liefert wie Dinitrophenylpyridinchlorid. Daneben entsteht Dinitrophenylendiamin, analog der B. von Dinitranilin mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Experimenteller Teil. Aus *Dinitrophenylpyridinchlorid* und *Benzidin* entsteht die moosgrüne *Verb.* $C_{29}H_{27}N_4Cl$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH(HCl)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (vgl. J. f. pr. Chem. [2] **68**. 261; C. **1903**. II. 1063); F. 159—160° (nicht 179°). — Bei der Einw. von überschüssigem Pyridin u. Chlordinitrobenzol auf *Anilin* erhält man nebeneinander *2,4-Dinitrodiphenylamin*, das *Dianilid*, $C_{17}H_{17}N_2Cl$ = $C_6H_5N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH(HCl)\cdot C_6H_5$, u. Dinitranilin. Auch zwischen Benzidin, überschüssigem Pyridin u. Chlordinitrobenzol verläuft die Rk. nicht eindeutig; es entsteht die grüne *Verb.* $C_{29}H_{27}N_4Cl$ (s. o.), Dinitranilin u. *2,4-Dinitrophenylbenzidin*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. — 2 Mol. Anilin, 2 Mol. Chlordinitrobenzol und 1 Mol. Pyridin liefern in sd. A. eindeutig Dinitrodiphenylamin; analog entsteht aus Chlordinitrobenzol und in überschüssigem, h. Pyridin gelöstem Benzidin ausschliefslich Dinitrophenylbenzidin. — *Benzidin-m-disulfosäure* gibt mit Dinitrophenylpyridinchlorid in sd. wss. Pyridin neben Dinitranilin die *Verb.* $C_{29}H_{27}O_{12}N_4S_4Cl$ = $H_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH(HCl)\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2$; intensiv rote M. (aus W. + A.) mit 1 Mol. Kristallwasser; F. über 270°; hat keine Farbstoffeigenschaften. — Aus *Benzidinmonosulfosäure* erhält man analog die *Verb.* $H_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH(HCl)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(SO_3H)NH_2$; grün, F. 245—255°; unl. oder swl. in den meisten Lösungsmitteln, ll. in NaOH.

1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol reagiert mit *Pyridin* lebhaft unter B. von *Dinitrophenylpyridiniumdinitrophenylat*, $C_{22}H_{14}N_6O_{10}$ = I., und *Dinitrophenyldipyridindichlorid*, $C_{16}H_{12}O_4N_4Cl_2$ = II., die man durch Auskochen mit A. + CH_3OH trennt.

I. 

II. 

I. ist grüngelb, F. über 300°, l. in Anilin, unl. in A., Ä., Aceton und fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln; ll. in verd. SS., l. in Alkalien. — II. bildet weifse Kristalle (aus A.), F. 147—148°; gibt mit NaOH einen grünlichen Nd., der in HCl, HNO_3 und H_2SO_4 unl. ist und von ihnen braunrot gefärbt wird; SS. fällen jedoch die wss. Lsg. nicht. Mit Na_2CO_3 entsteht ein grüner, in SS. rot l. Nd. Beim Kochen mit Pyridin entsteht die Verb. I., mit HCl die Verb. $C_{11}H_9O_6N_3$ = $C_5H_5:N(OH)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$; glänzende, weinrote Kriställchen aus Eg., F. 208°. Um zu entscheiden, ob nicht eine Verb. von Dinitroresorcin mit Pyridin vorliegt, stellten die Vff. letztere *Verb.* $C_6H_2(NO_2)_2\cdot(OH)_2\cdot C_5H_5N$, aus Dinitroresorcin u. h. Pyridin dar; gelb, F. 111°, ll. in Eg. ohne auszukristallisieren; gibt mit NaOH das Na-Salz des Dinitroresorcins.

Dinitrophenyldipyridindichlorid gibt mit Anilin in A. das auch aus Anilin und Dinitrophenylpyridinchlorid entstehende salzsaure Dianilid, $C_{17}H_{17}N_2Cl$ (s. o.), neben *Dinitrophenylendiamin*, $C_6H_2(NH_2)_2(NO_2)_2$ (gelbe Kristalle aus sd. Nitrobenzol, F. über 300°; wl. in A., Ä., Bzl., Lg., l. in Essigester). — Letzteres entsteht auch aus

Dinitrophenyldipyridindichlorid und Benzidin neben der moosgrünen Verbindung $C_{29}H_{24}N_3Cl$ (s. o.), sowie mit Benzidin-m-disulfosäure neben der roten Verbindung $C_{29}H_{27}O_{11}N_4S_4Cl \cdot H_2O$ (s. o.). Auch bezüglich der Rkk. mit *4₁,4₂-Tetramethyldiamino-3₂-amino-6₂-methyltriphenylmethan* und *4₁,4₂-Tetramethyldiamino-2₁,2₂-methyl-3₂-amino-5₂-methyltriphenylmethan* verhält sich das Dinitrophenyldipyridindichlorid dem Dinitrophenylpyridinchlorid analog. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 257—76. 14/3. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) Bloch.

J. A. Mandel u. **P. A. Levene**, *Über die Pyrimidinbasen der aus Fischeiern gewonnenen Nukleinsäure.* Nach dem Verf. von Levene u. von Mandel u. Levene aus Fischeiern dargestellte Nukleïnsäure (S. 1363) ist in ihrer Zus. wie in ihrer Löslichkeit und in ihrem hohen Gehalt an reduzierenden Substanzen ähnlich der aus Pflanzenzellen gewonnenen. Analyse des Cu-Salzes ergab 13,31% N u. 7,6% P. — Aus 38 g lufttrockenem Cu-Salz wurde 1 g *Uracil* erhalten (vgl. S. 1363); ferner *Cytosin* in Form seines Pikrats. (Journ. of Biol. Chem. **1**. 425—26. März. [6/3.] New-York. Rockfellers Inst. for Med. Research u. Chem. Lab. of the Bellevue med. College of the Univ.) Rona.

Alonzo Englebert Taylor, *Über Polymerisation von Globulin.* Wss. Suspensionen von löslichem Globulin einerseits (Pseudoglobulin von Fuld u. Spiro) und von unlöslichem Globulin andererseits (Euglobulin von Fuld und Spiro) wurden 1½ Jahre lang unter Toluolzusatz bei 10—22° stehen gelassen. Es konnte gezeigt werden, dafs das l. Globulin sich zum Teil in das unl., das unl. Globulin sich zum Teil in das l. verwandelt hatte. Die dabei sich vollziehende Rk. mufs als eine Polymerisation aufgefafst werden. Neben der Rk.: l. Globulin ⇌ unl. Globulin vollzieht sich noch die weitere: l. Globulin + Wasser ⇌ Proteose, infolge einer langsamen Autolyse. (Journ. of Biol. Chem. **1**. 345—54. März. [14/1.].) Rona.

Physiologische Chemie.

A. Zimmermann, *Zwei Gutachten über Bananenbast aus Deutsch-Ostafrika.* Hanfproben von Musa Holstii und Musa ulugurensis zeigten bei der chemischen Unters. die folgende Zus. in %:

Hanf von	Musa Holstii		Musa ulugurensis
W.	I. 9,7	II. 9,4	10,2
Asche	I. 1,5	II. 1,7	1,6
Verlust bei α-Hydrolyse	I. 10,3	II. 13,0	22,9
Verlust bei β-Hydrolyse	I. 15,1	II. 18,3	24,7
Verlust bei Mercerisation	I. 11,0	II. 12,7	17,9
Verlust bei Säurebehandlung	I. 0,8	II. 3,7	6,5
Zunahme bei Nitration	I. 36,5	II. 26,3	37,4
Zellulose	I. 78,1	II. 74,5	70,7

Proben I. u. II. von Musa Holstii sind reich an Zellulose, widerstandsfähig gegen Alkalien und ziemlich frei von zufälligen Verunreinigungen. Probe I. ist der Probe II. an Qualität in jeder Beziehung überlegen und zweifellos als Faser von beträchtlichem Wert. Die Faser von Musa ulugurensis hat dagegen bei der chemischen Unters. weniger günstige Resultate geliefert und dürfte weniger dauerhaft sein. (Der Pflanzer **2**. 77—79. 31/3.) Roth-Breslau.

W. J. V. Osterhout, *Äufsere Giftigkeit von Natriumchlorid und ihre Hemmung*

durch andere Salze. Junge Pflanzen von *Vaucheria sessilis*, die 3—4 Wochen in destilliertem W. leben können, werden von $^{3}/_{32}$ m NaCl in wenigen Minuten, von $^{1}/_{1000}$ m NaCl in wenigen Tagen getötet. Die Giftigkeit einer $^{3}/_{32}$ m NaCl-Lsg. ist durch Zusatz von $CaCl_2$, im Verhältnis von einem hundertstel Teil NaCl auf einen Teil $CaCl_2$ gehemmt. Die Pflanzen entwickeln sich normal und produzieren reife Früchte in $^{3}/_{32}$ m NaCl-Lsg., zu welcher kleine Mengen von $MgCl_2$, $MgSO_4$, KCl und $CaCl_2$ hinzugefügt wurden, Salze, die, für sich genommen, toxisch sind. (Journ. of Biol. Chem. 1. 363—69. März 1906. [22/12. 1905.].) RONA.

Fr. Obermayer u. **E. P. Pick**, *Über die chemischen Grundlagen der Arteigenschaften der Eiweißkörper. Bildung von Immunpräzipitinen durch chemisch veränderte Eiweißkörper.* Verwendet man als Präzipitogene nicht genuine unveränderte Eiweißkörper, sondern Eiweiß, das man verschiedenen Veränderungen ausgesetzt hat, so beobachtet man eine merkwürdige Anpassung des Organismus an diese künstlich erzeugten Veränderungen, indem das gebildete Immunserum in seiner Einw. auf verschiedene Eiweißprodd. derselben Tierart mehr oder minder deutlich diese Veränderung ausdrückt. Immunisiert man z. B. mit einem in verd. Lsg. kurz aufgekochten Rinderserumeiweiß, so reagiert das erhaltene Immunserum nicht allein mit nativem Rinderserumeiweiß, sondern auch mit gekochtem Rindereiweiß und einer Reihe von Spaltungsprodd., auf die mit dem Normalimmunserum niemals eine Rk. zu erzielen ist. Das neue Immunpräzipitin ist ebenso streng artspezifisch wie das Normalimmunpräzipitin und wirkt in den gegebenen Grenzen ausschließlich auf Derivate der Rindereiweißkörper. Demnach sind im Eiweiß zweierlei Gruppierungen vorauszusetzen, die *originäre* Gruppierung, die Artspezifizität bedingt, und die *konstitutive* Gruppierung, die durch die jeweilige Gesamtstruktur des Eiweißkörpers beeinflußte Spezifizität anregt. Diese Annahme war durch Verss. mit Alkalialbuminat, Acidalbumin, Formaldehydeiweiß, mit durch langdauernde Einw. von Toluol verändertem Eiweiß, wie auch mit tryptischen und oxydativen Eiweißspaltprodd. gestützt. So konnte man bei langdauernder — bis zum Schwinden der Biuretrk. — Einw. von Trypsin auf koaguliertes Eiweiß, mit den Spaltungsprodd. ein Immunserum herstellen, das nahezu ausschließlich auf die tryptischen Spaltungsprodd. einzuwirken scheint, wobei jedoch (wie auch bei der oxydativen Spaltung) die Artspezifizität erhalten bleibt. Die originäre Gruppierung geht also selbst bei intensiven Eingriffen nicht verloren. Hingegen verschwindet die Artspezifizität des Eiweißes mit dem Eintritt der J-, NO_2- oder der Diazogruppe mit einem Schlage. Die Befunde der Vff. machen es wahrscheinlich, daß die artspezifische Gruppierung im Eiweißmolekül hauptsächlich von Gruppen beeinflußt wird, die mit den aromatischen Kernen des Eiweißes zusammenhängen in der Weise, daß diese etwa den Mittelpunkt abgeben für die jeweilige artcharakteristische Gruppierung der Seitenketten. — Die Verss. zeigen ferner, daß es bei der Umwandlung eines körperfremden Eiweißes in körpereigenes nicht einer völligen Zerlegung bedarf, sondern es vollkommen hinreicht, wenn ein bestimmter Kern nur eine Umwandlung erfährt. — Originäre und konstitutionelle Gruppierung sind unabhängig voneinander: mit dem völligen Schwinden der Artspezifizität bei Einführung der J-, NO_2-, N=N-Gruppe tritt die konstitutive Spezifizität prägnant hervor. (Wien. klin. Wchschr. **19**. Nr. 12. 23 Seiten. April. Wien. Staatl. sero.-therapeut. Inst. u. path. Lab. der Krankenanstalt „Rudolfstiftung". Sep. v. Vf.) RONA.

T. Brailsford Robertson, *Studien über den Chemismus der Ion-Eiweißverbindungen.* II. Mitteilung. *II. Über den Einfluß der Elektrolyten auf die Färbung der Gewebes durch Jodeosin und durch Methylgrün.* (Vergl. S. 380.) Die verschiedenen Elektrolyte üben eine bestimmte Wirkung auf die Färbekraft der erwähnten

Farben aus (geprüft an Infusionen und Gelatineplatten); es besteht ein allgemeiner Parallelismus zwischen der Färbekraft u. Wanderungsgeschwindigkeit des Elektrolyten, mit dem das Gewebe behandelt wurde. Die Verss. sprechen für die Richtigkeit der Annahme von unstabilen Ion-Verbb. des Protoplasmas; das Ion, das in der gröfsten Menge vorhanden ist, bildet den gröfseren Teil der Verb., und die sauren oder basischen Eigenschaften sind durch die sauren oder basischen Eigenschaften des Ions bestimmt. Die Salze der untersuchten Schwermetalle ebenso wie die Alkalien im Falle von Jodeosin und SS. im Falle von Methylgrün bilden eine Ausnahme von dem eingangs erwähnten Parallelismus. Bezüglich der theoretischen Erörterungen siehe Original. (Journ. of Biol. Chem. 1. 279—304. März 1906. 20/12. 1905. California. R. SPRECKELs Physiol. Lab. der Univ.) RONA.

W. N. Berg und **W. H. Welker**, *Versuche, um den Einfluſs der Bromide des Bariums und des Radiums auf den Eiweiſsstoffwechsel zu bestimmen.* Die Hauptergebnisse der Unterss. waren, dafs Radiumpräparate von geringer Wirksamkeit, die im überwiegenden Verhältnis $BaBr_2$ enthielten, bei Anwendung per os oder subkutan in relativ grofsen Mengen ohne besonderen Einfluſs auf den Stoffwechsel waren. Die gleichen oder gröfseren Dosen von reinem $BaBr_2$ zeigten ebenfalls keinen bestimmten Einfluſs auf den Stoffwechsel bis zum Auftreten toxischer Erscheinungen. Nach subkutaner Injektion wird Radium(bromid), wie Ba, Ca und ähnliche Elemente per rectum ausgeschieden. Die Ausscheidung erfolgt rasch. Der Darm scheint der Hauptkanal der Radiumausscheidung zu sein. Radiumbromid per os oder subkutan eingeführt, scheint in geringen Mengen durch den Harn ausgeschieden zu werden, nicht jedoch durch die Haut oder durch Epidermalgewebe. (Journ. of Biol. Chem. 1. 371—412. März. [8/1.] New-York. Physiol.-chem. Lab. der Columbia-Univ. u. College of Physicians and Surgeons.) RONA.

P. Nolf, *Beitrag zum Studium der Blutkoagulation.* Die Verss. des Vfs. bestätigen seine frühere Annahme, dafs das Fibrinferment aus der Vereinigung zweier Substanzen, des *Leukothrombins*, leukocitären Ursprungs u. des *Hepatothrombins*, von der Leber herstammend, entsteht (vgl. Bull. Acad. roy. Belgique **1905**; C. **1905**. I. 1329). Je nach der gröfseren oder geringeren Menge des Leukothrombins und des Hepatothrombins sind drei Fälle möglich; bei Überschuſs von Leukothrombin B. eines autolytischen, frühzeitigen Blutkuchens; bei funktionellem Gleichgewicht zwischen Leuko- u. Hepatothrombin, beständiger, frühzeitiger Blutkuchen; bei Überschuſs von Hepatothrombin sehr langsame (nach Stunden, Tagen, Wochen) Koagulation, Blutkuchen beständig. Hepatothrombin wie Leukothrombin widerstehen einer Temperatur von 56°. Hepatothrombin und das „Antithrombin" sind identisch. Bei jeder Koagulation in Ggw. von Zellen (die durch einen Nd. aus einem auf 56° erwärmten Milzauszug ersetzt werden können) sind zu unterscheiden, 1. eine Fixation des Fibrinogens auf den Zellen, 2. die Unlöslichmachung des gesamten gelöst gebliebenen Fibrinogens, die durch seine Verb. mit dem gelösten Thrombin hervorgerufen wird. Für eine ausgedehnte Koagulation im Plasma muſs das Leukothrombin aus den Leukocyten austreten, sich mit dem Plasma mischen und darin unl. werden infolge seiner Verb. mit dem Hepatothrombin und dem Fibrinogen. — Fibrinogen und Alexin (vgl. Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 81; C. **1905**. I. 1329) sind Substanzen derselben Gruppe. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 71—87. [3/2.*]. RONA.

A. Jodlbauer und **H. v. Tappeiner**, *Über die Abhängigkeit der Wirkung der fluoreszierenden Stoffe von ihrer Konzentration.* Sowohl die Jodabspaltung aus KJ, als auch die Schädigung des Invertins steigt mit abnehmender Konzentration des zugesetzten *Fluoresceïns* zu einem Maximum an und fällt sodann langsam wieder

ab. Die Lage des Maximums ist nahe bei Konzentration von 1:2000-molekular. Das Gleiche ergaben die Verss. über die EDERsche Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2602; C. **1905**. II. 885). Die Ergebnisse aller Verss. sind somit mit den Angaben von STRAUB (Münch. med. Wchschr. **51**. 1903; Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 383; C. **1904**. II. 655) nicht vereinbar. Sie stehen dagegen in sehr bemerkenswerter Analogie mit der von O. GROS gefundenen Wirkungsweise des Fluoresceïns und seiner substituierten Derivate auf andere Farbstoffe und Leukobasen dieser Reihe (Z. f. physik. Ch. **37**. 152; C. **1901**. I. 1349). — *Methylenblau* verhält sich dem Fluoresceïn analog, indem seine Wrkg. mit steigender Konzentration durch ein Maximum geht, das in der Nähe von 1:2000-molekular liegt. — Die Wrkg. des *dichloranthracendisulfosauren Natriums* nimmt mit steigender Konzentration zunächst langsam, dann rascher fortwährend zu, so dafs das Maximum der Wrkg. mit dem Maximum der Konzentration zusammenfällt. Äskulin scheint sich bezüglich seiner jodabspaltenden Wrkg. in gleicher Weise zu verhalten. Den von GROS abgegebenen Erklärungen für dieses Verhalten stimmen Vff. nicht in allen Punkten ganz bei. Der Unterschied im photodynamischen Verhalten von Eosin und dichloranthracendisulfosaurem Natrium hängt vielleicht damit zusammen, dafs bei der Ionisation des Eosins eine strukturelle Verschiebung im mafsgebenden Teile des Mol. (Chinonisierung) stattfindet und nur die Ionen photochemisch wirken, bei der Ionisation des dichloranthracendisulfosauren Natriums aber dissociierte und nicht dissociierte Anteile gleich konstituiert, also wahrscheinlich auch gleich photochemisch wirksam sind.

Vff. besprechen noch die therapeutische Anwendung obiger Körper. (Arch. f. klin. Med. **86**. 466—78. 12/3.) PROSKAUER.

H. v. Tappeiner, *Über die Beziehung der photochemischen Wirkung der Stoffe der Fluoresceïnreihe zu ihrer Fluoreszenzhelligkeit und ihrer Lichtempfindlichkeit.* Vergleichende Bestst. des Jodabspaltungsvermögens des Fluoresceïns und seiner halogensubstituierten Derivate ergaben, dafs die Mengen des aus KJ im Lichte durch Zusatz von Fluoresceïnen abgeschiedenen Jods bei allen untersuchten Stoffen fast die gleichen waren. Daher mufs das Sensibilisierungsvermögen für diese Rk. von der Lichtempfindlichkeit des zugesetzten Fluoresceïns unabhängig sein. Unter Berücksichtigung der von E. und H. W. VOGEL über die Lichtempfindlichkeit des Fluoresceïns u. seiner substituierten Derivate gemachten Angaben mufs man weiter schliefsen, dafs zwischen der Sensibilisierung an photographischen Bromsilbergelatineplatten und der Wrkg. auf KJ in wss. Lsg. eine beachtenswerte Differenz zu bestehen scheint. Alle Beobachtungen weisen darauf hin, dafs die photochemischen Wrkgg. der fluoreszierenden Stoffe in wss. Lsgg. unabhängig sind von ihrer Zers. im Lichte. Hieraus resultiert die Berechtigung, die photodynamische Erscheinung zu den katalytischen Vorgängen zu zählen und die fluoreszierenden Stoffe als *Lichtkatalysatoren* zu bezeichnen.

Im Gegensatze zur Jodabspaltung aus KJ ist die Schädigung des Invertins durch die in optimaler Konzentration zugesetzten Fluoresceïne von verschiedener Gröfse. Sie nimmt zu vom Fluoresceïn und Tetrachlorfluoresceïn, welche bei der angewandten Lichtintensität (Tageslicht) und der kurzen Exposition noch völlig wirkungslos waren, bis zum Tetrachlortetrajodfluoresceïn. Sie wächst also mit Abnahme der Fluoreszenz. Die Verss. erwiesen zwar ein Steigen des Sensibilisierungsvermögens von den Stoffen gröfster Fluoreszenzhelligkeit zu jenen geringster, es war jedoch dieses Ansteigen kein gleichmäfsiges, u. es ging mit dem Absinken der Fluoreszenzhelligkeit nicht parallel. Eine nähere Beziehung zwischen der Fluoreszenzhelligkeit und dem Sensibilisierungsvermögen scheint demnach nicht zu bestehen.

Die Auffindung der Ursache, warum die Fluoresceïne auf KJ alle gleich, auf Invertin aber verschieden wirken, mufs späteren Unterss. überlassen bleiben. Nach den Beobachtungen bei Mikroorganismen scheint es, dafs ihre photochemische Wrkg. von der Durchlässigkeit der Membran abhängig ist und nur im unmittelbaren Bereiche der eingedrungenen Moleküle der fluoreszierenden Substanzen stattfinden kann. Im Anschlusse hieran wäre es wohl denkbar, dafs eine gewisse Annäherung oder Bindung der fluoreszierenden Substanz an das Enzym eine Bedingung zu dieser Wrkg. ist. Auf das völlige Fehlen einer solchen Bindung liefse sich dann auch vielleicht das Versagen der wenigen, auch im Sonnenlicht auf Invertin unwirksam befundenen Substanzen zurückführen (cf. Arch. f. klin. Med. **82**. 524; C. **1905**. II. 61). (Arch. f. klin. Med. **86**. 478—86. 12/3.) Proskauer.

D. Jonescu, *Über die Antipyrinausscheidung aus dem menschlichen Organismus.* Aus den vom Vf. angestellten Verss. geht hervor, dafs im menschlichen Organismus eine Paarung des Antipyrins mit Glucuronsäure nicht eintritt. Das Antipyrin geht beim Menschen unverändert in den Harn über; erst nach beträchtlichen Dosen erfolgt zum Teil Bindung an Schwefelsäure. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 133—40. [5/4.*] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) Düsterbehn.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. A. Browne jr., *Die Gärung von Zuckerrohrprodukten.* Vf. bespricht zunächst die Wirkungen, welche durch die im Zuckerrohr enthaltenen Enzyme ausgeübt werden, und erörtert sodann die durch die Tätigkeit von Mikroorganismen auftretenden Zerss. von Zuckerrohrprodd. Die bei Zuckerrohrsäften in Louisiana am häufigsten beobachtete Gärung ist nicht die alkoh., sondern die *schleimige Gärung*, die durch verschiedene Organismen, von denen Leuconostoc oder Streptococcus mesenteroides am bekanntesten ist, hervorgerufen wird. Aus Proben geklärten Zuckersaftes, die schleimige Gärung erlitten hatten, hat Vf. *Dextran* isoliert. Die vom Vf. ermittelte Zus. des gereinigten, bei 130° getrockneten Dextrans entspricht der Formel $3(C_6H_{10}O_5)\cdot H_2O$. Dem Dextran wird gewöhnlich die Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ zuerteilt. Vf. hält es für ein hydratisiertes Prod. wechselnder Zus. $[\alpha]_D^{20} = +218°$. Unter den Prodd. der Hydrolyse von Dextran, die durch 24-stündige Einw. von k. 90%ig. H_2SO_4 bewirkt wurde, konnte aufser Dextrose kein Zucker aufgefunden werden. Die Ggw. von Dextran in Zuckerrohrsäften kann zuweilen bei analytischen Bestst. Irrtümer veranlassen, besonders bei Prodd. aus Zuckerrohr, das durch Frost rissig geworden ist. Die schleimige Gärung ist eine anaerobe und übt eine starke reduzierende Wrkg. auf den Zuckerrohrsaft aus. Wie bei allen Gärungen von Zucker, bei denen eine Reduktionswrkg. auftritt, wird auch bei der schleimigen Gärung *Mannit* (identifiziert als *Mannittriformacetal*, F. 228°, u. durch Überführung in Mannosephenylhydrazon, F. 195°) gebildet.

Vf. hat früher (The Louisiana Sugar Planter **31**. 305) darauf hingewiesen, dafs *Zellulose* in grofsen Mengen durch die Tätigkeit von Bakterien aus Zucker gebildet werden könne. Neuere Unterss. haben gezeigt, dafs diese Art Gärung in Louisiana sehr häufig vorkommt. Im Gegensatz zur schleimigen Gärung ist sie aerob u. wird durch Organismen hervorgerufen, die Vf. für identisch mit Bacterium xylinum Brown hält. Die B. von Glucosaminhydrochlorid bei der Hydrolyse solcher Membranen aus Zuckerrohrsaft mit HCl (vgl. Emmerling, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 541; C. **99**. I. 853) konnte Vf. nicht beobachten.

In den bei der Gärung von Zuckerrohrmelassen sich bildenden Schaumabsonderungen fand Vf. neben Chitin (11,3% der lufttrocknen Substanz) und

Eiweifs (31,6 %) beträchtliche Mengen *Fett* (27,5 %). Die physikalischen u. chemischen Konstanten dieses Fettes zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit denen des Butterfettes. Es wurden ermittelt: VZ. 223,1 (228,5) (eingeklammert sind die Konstanten des Butterfettes), Jodabsorption 28,17 (33,35), R.M.Z. 30,36 (28,3), F. 35° (33,2°), F. der unl. Fettsäuren 41° (41,7°), Jodzahl 30,53 (29,5). Konstanten, die von denen des Butterfettes stärker abweichen, sind: SZ. 85,2 (0,50), EZ. 137,9 (228,0), mittleres Mol.-Gew. der l. Fettsäuren 129,7 (98,1), mittleres Mol.-Gew. der unl. Fettsäuren 283,2 (261,0).

Acetylmethylcarbinol, $CH_3COCHOHCH_3$, das vom Vf. schon früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 31; C. **1903**. I. 674) im Zideressig nachgewiesen worden ist, wurde auch in fermentiertem Zuckerrohrsirup aufgefunden. Vf. nimmt an, dafs diese Verb. immer in kleinen Mengen gebildet wird, wenn die alkoh. Gärung durch die Entw. oxydierender oder säurebildender Bakterien gehemmt wird, u. dafs sie durch Oxydation eines hypothetischen Zwischenprod., $CO_2HCHOHCH_2COCHOHCH_3$, entsteht. Zum Schlufs weist Vf. auf das Irrige der Ansicht hin, dafs die Gärung von Zuckerrohrprodd. auf verd. Medien, wie Säfte und Sirupe, beschränkt sei. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 453—69. April. Sugar Exp. Stat. of the Louisiana State Univ.) ALEXANDER.

H. Van Laer, *Notiz über die diastatische Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd.* Die Verss. ergeben, dafs entsprechend der Ansicht früherer Autoren die indirekte Zers. des H_2O_2 durch Diastase in Ggw. von leicht oxydablen Stoffen, wie Guajakol, Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorhydrat, von der direkten diastatischen Katalyse des H_2O_2 durch eine grofse Anzahl abgestorbener oder lebender Pflanzen (Kartoffelsaft, Malz, Körner u. Deckblätter von Hopfen, Hefe, „Dauerhefe") zu unterscheiden ist. Ist die direkte diastatische Katalyse von H_2O_2 die spezifische Funktion einer ganz bestimmten Diastase (Katalase von LOEW), so müssen die Peroxydasen von den Katalasen unterschieden werden. Die bei den Verss. angewandten Stoffe (s. oben) zeigen hinsichtlich ihrer katalytischen Wrkg. grofse Variationen. Gedörrtes Malz, Hopfenkörner, lebende und tote Hefe scheinen nur einen unl. Katalysator (α-Katalase von LOEW) zu enthalten, im Kartoffelsaft, Gerste ist eine bestimmte Menge l. Katalysator (β-Katalase von LOEW). Die schwächende Wrkg. der Temperatur auf die diastatischen Katalysatoren, im feuchten Zustande, variiert je nach der Natur derselben. Malz ist bereits bei 30° sehr geschwächt, andere, wie Dauerhefe, beginnen erst zwischen 40—50° sich zu zers. Durch die Temperaturwrkg. lassen sich auch die Peroxydasen von der Katalase unterscheiden. Im trocknen Zustande behielten Malz und Dauerhefe, mehrere Stunden einer Temperatur von 105° ausgesetzt, einen Teil ihrer katalytischen Fähigkeit. Es besteht eine anfänglich stärkere Konzentration an H_2O_2, die einem Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit entspricht, obgleich der Katalysator bei dieser Konzentration schneller zerstört wird als bei schwächeren. In Lsgg. mit sehr hoher H_2O_2-Konzentration (28,35 %) erfolgt anfangs eine nennenswerte Sauerstoffbildung, dann hört die Zers. fast plötzlich auf. Bei schwächeren Konzentrationen wächst die Geschwindigkeit der Zers. diesen proportional. Bei Fortschreiten der Rk. nimmt die Geschwindigkeit infolge Abnahme der Konzentration und Schwächung des Katalysators ab. Die Werte für $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ (a die anfängliche, x die Konzentration nach der Zeit t) zeigen ein Maximum, in dessen Nähe der Vorgang für kurze Zeit dem logarithmischen Gesetz der monomolekularen Rkk. folgt. Die diastatische Katalyse des H_2O_2 folgt dem Massengesetz. (Cf. Original.) (Bull. de la Soc. chim. de Belgique **19**. 337—61. Oktober, November, Dezember 1905.) RONA.

W. Henneberg, *Zur Kenntnis der Schnellessig- und Weinessigbakterien.* (Beschreibung 5 neuer Essigbakterien und des B. xylinum mit 9 Zeichnungen u. einer Tafel mit 28 Photogrammen von 15 Essigbakterien.) (Vgl. auch S. 70 u. 613.) Vf beschreibt die morphologischen Eigenschaften und macht Angaben über das Verhalten solcher Bakterien gegen verschiedene Temperaturen, sowie das Wachstum in künstlichen und natürlichen Nährfll. Es folgen Beobachtungen über das Verhalten gegen verschiedene Essigsäure- und Alkoholmengen, einige Verss. über das Säuerungsvermögen u. das Verhalten der Kulturen verschiedenen Alters bezüglich ihrer Entwicklungsfähigkeit in A. enthaltenden Fll., da letztere für die Verwendung von Reinkulturbakterien in der Praxis von Wichtigkeit sind. Die untersuchten Schnellessigbakterien sind das *Bacterium Schützenbachi n. sp., Bact. curvum n. sp.* und *orleanense n. sp.*; von Weinessigbakterien: das *Bact. xylinoides n. sp.*, das grofse Ähnlichkeit mit dem *Bact. xylinum* aufweist, und *B. vini acetati.* Die aufgezählten Bakterien erzeugen aus Arabinose, Dextrose, Erythrit, Glycerin u. Propylakohol S, ebenso mit Ausnahme vom B. curvum, aus Galaktose. Das Bact. curvum u. xylinum säuern nicht Malzzucker, das Bact. Schützenbachi und xylenoides nicht Raffinose und Bact. xylinoides nicht Dextrin, während die anderen Bakterienarten auch diese Kohlehydrate zers. Lävulose wird nur vom Bact. Schützenbachi u. vini acetati, Rohrzucker nur vom Bact. xylinoides, xylinum und vini acetati, Milchzucker nur vom Bact. Schützenbachi und orleanense u. Mannit nur vom Bact. orleanense und vini acetati gesäuert. In einigen Fällen wurde die gebildete S. wieder aufgezehrt, z. B. bei Bact. xylinoides u. xylinum in der Dextroselsg., bei Bact. xylinum in der Rohrzucker- und Glycerinlsg.

Die Essigsäurebakterien zeigen sich gegenüber gröfseren Mengen von freier Essigsäure sehr empfindlich, wenn diese von Anfang an vorhanden war. Eine Menge bis 1,5% hat keinen störenden Einflufs; es tritt allmählich Gewöhnung an Essigsäure ein. Je weniger A. vorhanden ist, desto schneller wachsen die Essigbakterien; 10% A. scheint ungefähr die gröfste Menge zu sein, die von diesen Bakterienarten vertragen wird. In einem Fabrikvers. auf Weinessigmaische wurde bisher die gröfste Säuremenge für B. Schützenbachi 10,9%, für B. xylinoides 9,3%, für B. orleanense 9% und B. vini acetati 8% erzielt. Schön aromatisch war öfters der Essig bei B. xylinoides und orleanense; ersterer vermag unter bestimmten Bedingungen viel Aldehyd zu bilden.

Vf. schildert die Verss., die in kleinen Schnellessigbildnern im Laboratorium mit absol. Reinkulturen von B. Schützenbachi und orleanensis während 8 Monate und länger, und im Grofsen mit B. Schützenbachi ausgeführt waren. (Deutsche Essigindustrie **10**. 89—93. 16/3. 98—99. 23/3. 106—8. 30/3. 113—16. 6/4. 121—24. 13/4. 129—32. 20/4. 137—40. 27/4. 146—48. 4/5. Berlin. Techn. wissensch. Lab. Inst. f. Gärungsgewerbe.) Proskauer.

C. A. Herter u. **Herbert C. Ward**, *Über Gasproduktion durch Kotbakterien beim Wachstum auf Zuckerbouillon.* Die Gasproduktion nicht isolierten Kotbakteriengemisches auf einer Bouillonlsg. mit Zucker (Glucose, Glucose-Fruktosegemisch, Laktose, Saccharose, in 2%ig. Konzentration) in 48 Stdn. bei 37° wurde gemessen und dessen Betrag etwas höher als bei Verss. mit reinem B. coli communis u. mit B. lactis aerogenes gefunden. $^1/_4$—$^1/_{10}$ der Gesamtgasmenge ist von CO_2 gebildet. Etwas veränderte Gasproduktion gegen n. Verhältnisse ist nicht selten bei verschiedenen Verdauungsstörungen zu beobachten. (Journ. of Biolog. Chem. **1**. 415 bis 419. März. [25/1.].) Rona.

C. A. Herter, *Die Bildung von Methylmerkaptan durch Kotbakterien bei Wachstum auf Pepton.* Ein Gemisch von Kotbakterien wurde auf 2%ig. Peptonlsg.

24 Stdn. bei 37° wachsen gelassen und das etwa gebildete *Methylmerkaptan* durch einen Luftstrom in eine Lsg. von Isatin in konz. H_2SO_4 enthaltende Flasche hinübergetrieben. Die Ggw. von Merkaptan wird unter diesen Bedingungen durch den allmählichen Farbenumschlag von Rot zu Oliven- oder Grasgrün bemerkbar. 25 mg Merkaptan in einer 1%ig. Lsg. bewirken den Farbenumschlag der Isatinlsg. (ca. 50 ccm) innerhalb 10 Minuten. Stärkere Merkaptanprodd. wurden nur mit Kulturen, die aus pathologischen Quellen herstammten, beobachtet. Bakterien von n. Personen lieferten gewöhnlich nicht mehr als Spuren von Merkaptan unter den gewählten Versuchsbedingungen. Man findet nicht selten reichliche H_2S-Produktion, ohne eine Spur von Merkaptanbildung. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 421—24. März. [22/1.].) RONA.

Medizinische Chemie.

Konrad Sick, *Über die Milchsäurebildung bei Magenkrebs.* Im carcinomatösen Magen wurden lange Milchsäurebakterien in überwiegender Menge gefunden, die bei der Milchsäuregärung des Mageninhaltes in erster Linie tätig sind; sie können sehr häufig im Darmkanal von Kranken mit Anacidität oder Subacidität kulturell nachgewiesen werden und finden sich auch oft in der Mundhöhle Gesunder. Bei Ggw. von wenig Eiweifs oder von durch Kochen nicht koagulierbaren Eiweifsarten ist die Säureproduktion geringer; es werden vorwiegend flüchtige Fettsäuren, nur äufserst wenig Milchsäure gebildet. Bei Zusatz von Eiweifskörpern in Form von Extrakten aus Carcinomen oder zahlreichen Organen (Thymus) oder von Blutserum steigt die Säureproduktion rasch an, und zwar unter Vorherrschen in Ä. l. SS., hauptsächlich Milchsäure. Eine Reihe von Gründen spricht dafür, dafs diese Einw. der Gewebsextrakte auf den Stoffwechsel der Bakterien als fermentativ zu bezeichnen ist.

Die langen Milchsäurebacillen wachsen nur bei Abwesenheit freier HCl im Magensaft, bezw. wenn deren Menge sehr gering ist. Begünstigend wirkt die Magenmotilität. Ausschlaggebend für die Vegetation und die Milchsäuregärung sind die als Prodd. der Selbstverdauung des Krebses in den Magen abgesonderten l. Eiweifskörper, an die Fermentwrkgg. gebunden sind.

Für klinische Unterss. ist zu beachten, dafs der Nachweis flüchtiger Fettsäuren nicht ohne weiteres im nämlichen Sinne verwertet werden darf wie der sichere Nachweis von Milchsäure. Wird letztere in erheblicheren Mengen im Mageninhalte nachgewiesen, so ist die Diagnose Magenkrebs berechtigt. (Arch. f. klin. Med. 86. 371—99. 12/3. Tübingen. Med. Klin. d. Univ.) PROSKAUER.

Ernst Meyer, *Stoffwechsel bei Pankreaserkrankung und dessen Beeinflussung durch Opium und Pankreaszufuhr.* Beim Darniederliegen der Funktion der Pankreasdrüse ist die Resorption von Eiweifs und Fett bedeutend herabgesetzt. Sie wird durch Zufuhr von Pankreon und von Opium gesteigert. Die Verwertung der gesamten Nahrung hob sich unter Pankreon um 50%, unter Opium weit über 10%. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 58—72. 4/4. Halle a. S. Kgl. med. Univ.-Klinik.) ABDERHALDEN.

J. Biel, *Statistik der in den Jahren 1890 bis 1904 zur Untersuchung gelangten zuckerhaltigen Harne.* Von 44338 untersuchten Harnen waren 7842 = 17,7%, von den 23440 untersuchten Harnen männlicher Personen 5287, d. i. 22,55%, von den 20898 untersuchten Harnen weiblicher Personen 2555 = 12,22% zuckerhaltig. Die einzelnen Jahrgänge zeigen deutlich ein langsames Anwachsen der zuckerhaltigen Harne. Die Häufigkeit der Fälle überwiegt beim männlichen, die Schwere der Fälle dagegen beim weiblichen Geschlecht. Von den 7842 zuckerhaltigen Harnen

enthielten 1899, d. i. 24,22%, Eiweiſs; 1441 eiweiſshaltige diabetische Harne = 18,4% wiesen keine Nierenelemente auf, 458, d. i. 5,8%, dagegen Cylinder und Nierenepithelien. Die Untersuchungsresultate sind vom Vf. in mehreren Tabellen zusammengestellt worden. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 118—29. [5/4.*] St. Petersburg. Chem. Lab. Kasanscher Platz 1.) Düsterbehn.

Agrikulturchemie.

W. W. Skinner, *Kupfersalze in Irrigationswässern*. Verschiedene Autoren haben gezeigt, daſs *Kupfer* für die meisten Pflanzen zu den am stärksten toxischen Substanzen gehört. Weizensämlinge werden in ihrem Wachstum durch 1 Tl. Cu in 700000000 Tln. W. gehemmt, und 1 Tl. Cu in ca. 800000 Tln. W. verhindert beim Roggen das Wachstum. 1 Tl. Cu in 1 Million Tln. W. würde deshalb das W. für Irrigationszwecke ungeeignet machen. Nach Verss. des Vfs. werden Cu-Salze nicht vollkommen unl. gemacht, wenn sie mit Lsgg., die Carbonate oder Dicarbonate enthalten, in Berührung gebracht werden. Es können vielmehr auch unter solchen Bedingungen genügende Mengen Cu in Lsg. erhalten werden, um eine toxische Wrkg. auf Pflanzen auszuüben. Die Löslichkeit von Cu in Dicarbonatlsgg. macht die Beobachtung erklärlich, daſs Cu enthaltende Irrigationswässer auch dann einen schädigenden Einfluſs ausüben, wenn sie bei Böden angewendet werden, die groſse Mengen von Carbonaten und Dicarbonaten enthalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 361—68. März. Bureau of Chem. U. S. Dep. of Agr.) Alexander.

G. S. Fraps, *Erhaltung der Fruchtbarkeit von Reisböden; eine chemische Studie.* Vf. berechnet auf Grund eigener und von anderen Autoren ausgeführter Analysen den mittleren Nährstoffbedarf des *Reises*, die zur Erzielung eines mittleren Ernteertrages erforderliche Nährstoffmenge, die durch das Berieselungswasser zugeführten und die durch die Sickerwässer etc. entführten Nährstoffmengen und erörtert sodann, gestützt auf eine eingehende Unters. verschiedener, zum Reisbau dienender *Böden* in Texas die für die betreffenden Böden zweckmäſsig erscheinenden Düngungsmaſsnahmen, die auch Anhaltspunkte für andere Verhältnisse zu liefern vermögen. (Texas Agric. Exp. Stat. Bull. No. **82**. 3—42. Mai. Sep. v. Vf.) Mach.

G. Daikuhara, *Über die Anwendung von Magnesia in Form von Magnesiumsulfat für die Bedürfnisse der Reispflanze.* Bei der auf CaO-reichen Böden häufig zweckmäſsigen MgO-Zufuhr kommt in Japan, da dort das V. von Magnesit nur beschränkt ist, in erster Linie Magnesiumsulfat in Betracht. Das ll. Salz muſs jedoch in viel kleineren Mengen angewendet werden. Topfverss. mit Sumpfreis auf einem 1% $CaCO_3$ enthaltenden, mit Nährstoffen versehenen Quarzsand haben ergeben, daſs, wenn das Verhältnis von CaO : MgO in den Grenzen von 5—60 : 1 variiert wurde, der höchste Ertrag bei dem Verhältnis 30 : 1 erzielt wurde (vergl. Aso, Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 83; C. **1904**. II. 253). Als *N-Dünger* wirkte Natronsalpeter wesentlich schlechter wie Ammoniumsulfat, während Ammoniumnitrat in der Mitte stand; der relative Düngewert des Nitrat-N zu NH_3-N stellte sich beim Sumpfreis auf 40 : 100. (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan **1**. 23—29. 21/4.) Mach.

G. Daikuhara, *Über den Kalkfaktor bei der Tabakspflanze.* Das Verhältnis von CaO : MgO in der Asche verschiedener Tabaksorten ist sehr nahe 4 : 1. Wahrscheinlich ist daher für die Tabakspflanze das günstigste Verhältnis im Boden (Kalkfaktor nach Loew) ebenfalls 4 : 1. Feldverss. auf einem Boden, in dem das

Verhältnis von CaO : MgO = 1 : 1 war, zeigten, dafs bei Erhöhung des Kalkfaktors auf 2 und 4 im letzteren Falle die besten Ergebnisse erzielt wurden. Das Resultat wurde nicht wesentlich beeinflufst, wenn der unveränderte und der auf den Kalkfaktor 4 gebrachte Boden in verschiedener Weise gedüngt wurden. (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan 1. 17—22. 21/4.) MACH.

H. Paul, *Zur Kalkfeindlichkeit der Torfmoose.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach den vorliegenden Verss. sind die Sphagnaceen sehr empfindlich gegen Lsgg. von $CaCO_3$ (durch Einleiten von CO_2 in W. gewonnen); die einzelnen Arten verhalten sich in Übereinstimmung mit ihrem V. sehr verschieden, da die nicht mehr vertragene Menge von 77 bis im Maximum 312 mg $CaCO_3$ im l schwankte. Ob die Torfmoose aufserdem auch allgemein mineralstofffeindlich sind, ist nicht zu entscheiden; Gips und auch einige K-Salze werden in relativ sehr grofsen Mengen vertragen, während manche Phosphorverbb. sich schon in äufserst minimalen Mengen als schädlich erwiesen. Der rote *Farbstoff* von Sphagnum rubellum schlägt in Blau um, sowie die für die Pflanze schädliche Menge $CaCO_3$ vorhanden ist. Der Farbstoff verhält sich wie roter Lackmus und ist ein empfindlicher *Indikator* für Alkalien. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 148—54. 25/4. [22/3.].) MACH.

S. Uchiyama, *Über die Beiswirkung von Jodkalium auf Sesam und Spinat.* In Übereinstimmung mit den bei anderen Pflanzen gemachten Beobachtungen von ASO und SUZUKI (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 159; C. **1904**. II. 50) wurde eine deutlich stimulierende Wrkg. kleiner Mengen von Jodkalium bei Sesam (Topf- und Feldverss.) und Spinat (Topfvers.) festgestellt. (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan 1. 35—37. 21/4.) MACH.

Analytische Chemie.

R. W. Thatcher, *Ein System von Berichten für analytische Laboratorien.* Vf. schlägt für die Laboratoriumsberichte ein System vor, das eine Modifikation des für die Katalogisierung allgemein gebräuchlichen Kartensystems darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 544—46. April. PULLMAN, Lab. of Washington Agr. Exp. Stat.) ALEXANDER.

F. Goldmann, *Die zur quantitativen Bestimmung des Harnzuckers empfohlenen Gärungssaccharometer der Neuzeit.* Eine kritische Besprechung der gegen das grofse LOHNSTEINsche Präzisionsgärungssaccharometer von SAHLI (Deut. med. Wochenschr. **1903**. Nr. 36), CITRON (Deut. med. Wochenschr. **1905**. Nr. 44), WAGNER (Münch. med. Wochenschr. **1905**. Nr. 48) u. G. FROMME erhobenen Einwände und der von CITRON, WAGNER u. FROMME konstruierten Apparate. Der grofse LOHNSTEINsche App. wird vom Vf. dem Praktiker erneut empfohlen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **16**. 110—15. [5/4.*] Berlin.) DÜSTERBEHN.

F. Utz, *Zur Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser.* Um Fehler zu vermeiden, die entstehen können, wenn man zu untersuchendes trübes W. durch Filtrierpapier filtriert, bedient man sich zur Filtration bei der Entfernung u. Best. der suspendierten Bestandteile am einfachsten eines Neubauertiegels. Das abfiltrierte W. dient zur Best. der oxydierbaren Stoffe etc., die im Tiegel zurückbleibenden Bestandteile können nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen werden. Wünscht man die Natur derselben näher zu untersuchen, so behandelt man den Tiegel in einem Becherglas mit entsprechenden Mitteln in der Wärme; dadurch wird der

Tiegel zugleich gereinigt und ist nach Ausspülen mit destilliertem W., A. und Ä. weiter zu verwenden. Zweckmäfsig ist es, die suspendierten Bestandteile zunächst absetzen zu lassen und erst, nachdem das überstehende W. abgesaugt ist, in den Tiegel zu bringen. (Chem.-Ztg. **30**. 299—300. 4/4. Würzburg. Chem. Abt. der hyg.-chem. Unters.-Station.) BLOCH.

C. Chester Ahlum, *Eine Modifikation der volumetrischen Bestimmung freier Säure in Gegenwart von Eisensalzen.* Da bei der Titration freier SS. bei Ggw. von Eisensalzen die Anwendung von Indikatoren unmöglich ist, hat Vf. eine Methode ausgearbeitet, durch die das Eisen fortgeschafft u. so die Titration ermöglicht wird. Das Eisen wird mit Hilfe von Mononatriumphosphat gefällt, die Eisenphosphate abfiltriert und das Filtrat mit Natronlauge titriert. Bei der Rk. des Ferrisalzes mit dem Mononatriumphosphat wird eine bestimmte Menge S. in Freiheit gesetzt u. so eine entsprechende Korrektion notwendig gemacht:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2NaH_2PO_4 = 2FePO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2SO_4,$$
$$Fe_2Cl_6 + 2NaH_2PO_4 = 2FePO_4 + 2NaCl + 4HCl.$$

Die Menge S. ist direkt proportional der Menge Ferrisalz, das vor der Titration bestimmt wird. Aus der Differenz ergibt sich die Menge freier S. Calcium-, Magnesium- u. Ferrosalze hindern die Best. nicht, u. die Methode ist speziell anwendbar zur Analyse natürlicher eisen- und säurehaltiger Wasser. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 63—64. 23/2; J. Chem. Soc. London **89**. 470—73. März. Philadelphia. Lab. of GEO. W. LORD COMPANY.) POSNER.

Hans Volkholz, *Notiz zur Stickstoffbestimmung nach Jodlbauer.* Das Kühlen, das bei der Gesamtstickstoffbest. in *Düngemitteln* nach JODLBAUER mit Phenolschwefelsäure vorgeschrieben ist, wenn der zur Reduktion der sich bildenden Nitroverb. nötige Zinkstaubzusatz erfolgt, läfst sich umgehen, und zugleich läfst sich in kurzer Zeit eine gröfsere Reihe von Bestst. bis zum Aufschlufs nebeneinander durchführen, wenn man im Momente des jedesmaligen portionenweisen Zinkstaubzusatzes durch starkes drehendes Schütteln des Aufschlufskolbens für eine sofortige gleichmäfsige Verteilung des Zinkstaubes in der S. sorgt; die Reduktion geht bei geeigneter Manipulation fast ohne sichtbare Gasentw. vor sich. (Chem.-Ztg. **30**. 370. 21/4. Cöslin. Versuchsstation.) BLOCH.

P. N. Raikow und **E. Ürkewitsch**, *Erkennung und Bestimmung von Nitrotoluol in Nitrobenzol und von Toluol in Benzol.* Die Vff. untersuchten das Verhalten des Nitrobenzols und Nitrotoluols gegen Ätzalkalien (vgl. WOHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3486; C. **1900**. I. 117) und kamen zu folgenden Resultaten: Festes, pulverisiertes KOH erzeugt eine braune Färbung ebenso mit Nitrotoluol, als auch mit Nitrobenzol, mit dem letzteren eine bedeutend schwächere; gepulvertes NaOH wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Nitrobenzol (*Unterschied von Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd*), während es mit Nitrotoluol eine gelbbraune Verb. bildet. Danach läfst sich durch NaOH *die Anwesenheit von Nitrotoluol in Nitrobenzol leicht erkennen.* Die Rk. zwischen NaOH und Nitrotoluol gewinnt an Empfindlichkeit, wenn man Gasolin als Lösungsmittel anwendet (1 ccm auf 0,5 g gepulvertes NaOH). Die minimalste, noch erkennbare Menge Nitrotoluol ist etwa 0,0025 mg in 1 ccm Gasolinlsg. — Die Anwesenheit von Toluol in Xylol läfst sich sicher erkennen, wenn man das fragliche Bzl. in Nitrobenzol überführt und das letztere mit NaOH auf Nitrotoluol prüft. Die von den Vff. untersuchten Proben „kristallisierbares Benzol pro Anal." enthielten gegen 5% Toluol, welches sich durch fraktioniertes Umkristallisieren des Bzl. nicht vollständig entfernen liefs.

Durch partielles Nitrieren eines Gemisches von Bzl. und Toluol läfst sich schliefslich toluolfreies Bzl. erhalten, da die Homologen leichter nitriert werden als Bzl. selbst. „Das Nitrobenzol pro Anal." des Handels ist nicht frei von Nitrotoluol. — Die Menge des Nitrotoluols im Nitrobenzol (eventuell des Toluols im Bzl.) läfst sich annähernd quantitativ ermitteln, wenn man die entstehende gelbbraune Färbung mit derjenigen vergleicht, welche NaOH in einem Gemische aus Gasolin oder Nitrobenzol mit bekannter Menge Nitrotoluol hervorbringt.

Parallelverss. mit LiOH, NaOH, KOH und RbOH haben ergeben, dafs eine Abhängigkeit zwischen den At.-Geww. der Alkalimetalle und der oben beschriebenen Wrkg. ihrer Hydrate besteht. Sowohl auf Nitrobenzol, wie Nitrotoluol wirkt LiOH am schwächsten, stärker NaOH und KOH, am sichtbarsten RbOH; der Unterschied zwischen der Wrkg. von KOH und RbOH ist unbedeutend; bedeutend gröfser ist er zwischen LiOH und NaOH, am gröfsten zwischen NaOH und KOH. (Chem.-Ztg. **30**. 295—96. 4/4. Sofia. Chem. Lab. der Univ.) BLOCH.

Gaetano Vinci, *Über den Nachweis von Salicylsäure in Geweben und organischen Flüssigkeiten.* Beim Nachweis u. der Best. von Salicylsäure mufs man zuvor die etwa vorhandene *Milchsäure* entfernen, da diese bei ihrer grofsen Löslichkeit in Ä. sich zugleich mit der Salicylsäure im Ätherextrakt findet. Milchsäure vermag aber, wenn sie in der etwa 15-fachen Menge der Salicylsäure vorhanden ist, die Rk. der letzteren mit $FeCl_3$ zu beeinträchtigen und in der 200—300-fachen Menge sie sogar vollständig zu verhindern. Vf. empfiehlt daher, Gewebe zuerst mit Ä., dann mit Chlf. oder CS_2 oder PAe. zu extrahieren. Diese letzteren Solvenzien lösen nur die Salicylsäure, nicht die Milchsäure, so dafs man in diesen Lsgg. auf Salicylsäure prüfen kann. (Arch. d. Farmacol. sperim. **5**. 179—87. April. 1906. [Oktober 1905.] Messina. Pharmakolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Eduard Spaeth, *Der Nachweis von Zucker in Macis und Zimt.* Vf. weist zunächst darauf hin, dafs LUDWIG u. HAUPT (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **9**. 200; C. **1905**. I. 965) seine früheren Angaben (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 291; C. **96**. II. 807) mifsverstanden hätten, da er darin nicht gesagt habe, dafs Macis keinen Zucker enthalte, denn es sei ja in der Literatur genügend bekannt, dafs die verschiedenen Gewürze Zucker enthalten. Aufserdem hätten sie die Methode des Vfs., welche zur Auffindung des zur Verfälschung zugesetzten Zuckers bestimmt war, anders ausgeführt. Während Vf. Macis etc. nur wenige Minuten mit k. W. behandelt und dadurch nur den zugesetzten Zucker auszieht, kochen LUDWIG u. HAUPT die entfettete Macis 3 Minuten und digerieren sie dann 15—20 Stdn. und erhalten so auch den an u. für sich in Macis enthaltenen Zucker. — Zugesetzter Zucker kann auch schon durch das vom Vf. angegebene Vorprüfungsverf. (Ausschütteln mit Chlf., Absetzenlassen event. Centrifugieren, Abgiefsen des Chlf. und event. Wiederholung) erkannt werden, wenn man dazu nur ein 40—50 cm langes, unten etwas verengtes Reagensglas verwendet. Nach Verdunsten des dem Sediment anhaftenden Chlf. kann man in dem Rückstand den Zucker in kürzester Zeit nachweisen.

Dafs Bombaymacis, wie LUDWIG und HAUPT angeben, in Bezug auf Jodzahl, Refraktometerzahl des PAe.-Extraktes sich abweichend als andere Macisarten verhalten, ist bereits vom Vf. und auch von BUSSE (Arbb. Kais. Ges.-A. **12**. 628) nachgewiesen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 447—50. 15/4.) DITTRICH.

H. Lührig, *Zur Kenntnis des Citronensaftes.* Zur Unters. prefste Vf. Citronen aus, überliefs den Saft einige Tage der Selbstgärung, versetzte ihn sodann mit genau 10 Vol.-% 98%ig. A. und filtrierte ihn nach mehrtägigem Stehen. In 10 ccm

hergestellten Säften wurden im Mittel gefunden (auf unverdünnten Saft berechnet): Extrakt 10,181 g, Citronensäure (wasserfrei) 7,586 g, Mineralstoffe 0,3643 g, Alkalität der Mineralstoffe 4,99 ccm n. S., N 0,059 g, Invertzucker 1,572 g, Glycerin 0,220 g, Phosphorsäure 0,0232 g, Extraktrest (nach FARNSTEINER a) 1,08 g, b) 0,55 g. Die erhaltenen Zahlen sind von den früher von FARNSTEINER u. BEYTHIEN mitgeteilten auffällig verschieden. Vf. glaubt als Grund annehmen zu müssen, daſs die den Saft liefernden Früchte aus verschiedenen Jahrgängen stammten, und er hält es nicht für ratsam, schon jetzt, ohne ausgiebiges Material, verallgemeinernde Grundsätze zur Beurteilung aufzustellen. Auch zeigt er, daſs die Wahl der Methoden auf die Ableitung der Extraktreste manchmal von groſsem Einfluſs sei, u. daſs nur dann Vergleiche vorgenommen werden dürfen, wo gleiche Bedingungen herrschen. — Als wesentlichstes Kriterium hält Vf. vorläufig noch den N-Gehalt der Säfte. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. 11. 441—47. 15/4. [Febr.] Chemnitz. Untersuchungsamt der Stadt.) DITTRICH.

Aage Kirschner, *Die Bestimmung des Fettes im Kakao.* Da die Extraktion mit Ä. zu langwierig ist, versuchte Vf. zur Fettbest. im Kakao das zur Milchfettbest. übliche GOTTLIEBsche Verf., anzuwenden und erhielt damit sehr gute Resultate. In einen in $^1/_5$ ccm geteilten Meſscylinder von 75—100 ccm, welcher von 0—75 nicht kürzer als 30 cm sein darf, werden etwa 1,5 g Kakao und 20 ccm 50%ig. A. gegeben und nach Umschütteln 25 ccm Ä. hinzugefügt. Sodann wird während 15 Min. ab und zu geschüttelt, hierauf 25 ccm PAe. (Kp. unter 80°) zugegeben und alles vorsichtig gemischt. Nach 1 Stunde werden 45 ccm abgehebert, der Ä. verdunstet u. das zurückbleibende Fett gewogen. — Zum sicheren Ablesen empfiehlt es sich, das gesamte Volumen der Äthermischung für jeden Cylinder zu bestimmen. Bei der Ausrechnung wird hierzu noch das gefundene Fett, in ccm ausgedrückt, hinzu addiert. War z. B. das Ä.-PAe.-Volumen = 52,4, und gaben 1,5167 g Kakao an 45 ccm Äthermischung 0,2947 g Fett, so war das Volumen der Fettlsg. = 52,7 ccm; mithin enthielt der Kakao $\frac{0,2947 \times 52,7 \times 100}{45 \times 1,5167} = 22,67\%$ Fett. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. 11. 450—51. Kopenhagen. DETLEFSEN u. MEYERs Lab. 15/4. [19/3.].) DITTRICH.

Otto Pohl, *Über den Alkoholgehalt des Brotes.* Der bei der Teiggärung aus dem Mehl entstehende A. entweicht beim Backprozesse zum gröſsten Teil. Da in der Literatur sich nur unzuverlässige Angaben finden, ob und wie viel A. im Brot zurück bleibt, destillierte Vf. auf Veranlassung von Prof. SCHOTTELIUS-Freiburg i/Br. frisch gebackenes Brot unter Zusatz von Wasser, um Anbrennen zu verhüten, in Portionen von ca. 1 kg. Die vereinigen Destillate von fast $4^1/_2$ kg Brot wurden einer mehrfachen Rektifikation unterworfen, wobei jedesmal die erhaltenen Destillate nach Sättigung mit Kochsalz nur zum Teil abdestilliert wurden. Die zuletzt übergegangene Menge wurde nach Sättigung mit $CaCl_2$ destilliert, in den ersten 50 ccm des Destillates D. bestimmt und daraus der A. berechnet. Der A. selbst wurde darauf durch Pottasche ausgesalzen, abdestilliert u. zur Identifizierung noch in C_2H_5J übergeführt. — In Weiſsbrot, welches mit Sauerteig bereitet war, wurden 0,0744 u. 0,0830 g A., in Weiſsbrot, welches mit Preſshefe hergestellt war, wurden 0,0508 u. 0,0547 g A. in 100 g gefunden. (Z. f. angew. Ch. 19. 668—69. 13/4. [2/3.].) DITTRICH.

Josef Grosser, *Einiges aus der Praxis der Fettanalyse.* 1. Elain, in welchem 0,69% unverseifbare Stoffe aufgefunden u. als Cholesterin bestimmt worden waren, wurde als mit Wollfett, bezw. Wollfettelain verfälscht beanstandet. Da jedoch die meisten tierischen Fette Cholesterinrk. geben, und die unverseifbaren Mengen zur

sehr geringe waren, kann ernstlich von einer Verfälschung nicht gesprochen werden. — 2. In einer Seife gaben die abgeschiedenen Fettsäuren eine starke Rk. nach STORCH-MORAWSKI auf Harzsäuren, ohne dafs es gelang, diese in ihre Ester überzuführen oder sie zu isolieren. Durch das Verhalten gegen PAe. wurden sie vielmehr als Oxyfettsäuren erkannt, welche zwar die gleiche Farbrk., aber keine Äthylester geben. Infolgedessen kann die Farbrk. auf Harz allein nicht als mafsgebend zur Erkennung derselben angesehen werden. (Chem.-Ztg. **30.** 330. 11/4.) DITTRICH.

Julius Mayer, *Zum Nachweis von Citronensäure im Wein.* Die Mitteilung von KRUG (S. 1056) erweckt den Anschein, als ob die Abänderung der MÖSLINGERschen Prüfungsweise auf Citronensäure in Wein auf einer KRUGschen Arbeit beruhe. Sie ist vielmehr einer brieflichen Mitteilung entnommen, die MÖSLINGER vor etwa 5 Jahren an den Vorstand des Untersuchungsamtes Speyer gerichtet hat. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11.** 394. 1/4. Landau.) WOY.

Otto Krug, *Zum Nachweis der Citronensäure im Wein.* Auf vorstehende Erklärung von MAYER entgegnet Vf., dafs es ihm fern gelegen habe, das Verdienst MÖSLINGERs um den Nachweis der Citronensäure im Wein irgend zu schmälern. Vf. ist bei seiner Veröffentlichung lediglich von der Erwägung geleitet worden, die Fachkreise vor irrigen Schlufsfolgerungen zu bewahren, wie solche tatsächlich in mehreren Fällen auf Grund der genauen Befolgung der MÖSLINGERschen Prüfungsvorschrift gezogen und vor Gericht vertreten worden sind. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11.** 394. 1/4. [6/3.] Speyer.) WOY.

D. Jonescu, *Über die Fällbarkeit und quantitative Bestimmung von Alkaloiden mit Hilfe von Kaliumwismutjodidlösung.* (Vgl. THOMS, Ber. Dtsch Pharm. Ges. **13.** 240; **15.** 85; C. **1903.** II. 216; **1905.** I. 1341.) Wie Atropin u. Hyoscyamin lassen sich nach der von THOMS ausgearbeiteten Methode auch *Chinin*, *Kaffeïn* und *Antipyrin* durch Fällen mit Kaliumwismutjodid und Zers. des Nd. mit Alkali in unveränderter Form und annähernd quantitativ wiedergewinnen. So erhielt Vf. aus 1 g Chinin 0,9405, aus 1 g Kaffeïn 0,9546, aus 1 g Antipyrin 0,9273 g zurück. Das Chinin wird dem durch Alkali zers. Nd. mittels Ä., das Kaffeïn und Antipyrin mittels Chlf. entzogen. Die Zers. des Antipyrinnd. ist erst nach einstündigem, kräftigem Schütteln beendigt. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16.** 130—32. [5/4.*] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. P. Veitch und **H. H. Hurt**, *Die Extraktion von Gerbmaterialien für die Analyse.* Im Anschlufs an frühere Unterss. von VEITCH (Journ. Americ. Chem. Soc. **27.** 724; C. **1905.** II. 527) haben Vff. Verss. ausgeführt, deren Resultate von neuem bestätigen, dafs der ZULKOWSKYsche App. die vollständigste Extraktion ermöglicht, und dafs bei Anwendung desselben alle l. Konstituenten in gröfserer Menge entfernt werden, als durch andere Extraktoren. Auf die Notwendigkeit vollkommener Extraktion weisen Vff. ganz besonders hin. Bei der verhältnismäfsig grofsen Menge Material, die angewendet wird, ist eine vollkommene Extraktion nur schwierig zu erreichen. Alle Materialien müssen so fein gemahlen sein, dafs sie mindestens ein Millimetersieb passieren, und die Extraktion mufs mindestens 16 Stdn., besser 24 Stdn. lang fortgesetzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28.** 505—12. April. Leather and Paper Lab. of the Bureau of Chemistry.) ALEX.

Clayton Beadle u. **Henry P. Stevens**, *Zur Untersuchung von Harzleim.* Die Best. des W. führt man meist derartig aus, dafs man eine abgewogene Menge bei 100—110° bis zur Gewichtsgleichheit trocknet u. den tatsächlich aus W. und Resten

im Holz verbliebenen Terpentinöls gebildeten Gewichtsverlust als W. in Rechnung setzt. In einer sorgfältig analysierten Probe wurden gefunden: Gesamtharzgehalt 56,03%, Gesamt-Na_2O 3,55%, Terpentinöl 0,34%, sonstige mineralische Bestandteile 0,24%, W. als Differenz 39,84%. Der in obiger Weise erhaltene Gewichtsverlust beim Trocknen würde einen Wassergehalt von 39,55% ergeben haben. Es wurde nun versucht, das W. dadurch zu bestimmen, daſs eine gröſsere Menge der Probe in einem Rundkolben in einem Luftbade erhitzt, die Destillationsprodd. in einem kalibrierten Rohr aufgefangen und das übergegangene W. gemessen wurde, wobei 38,75% W. ermittelt wurden. Doch sind hierbei z. B. durch Haftenbleiben von W. im Kühlerrohr Verluste kaum zu vermeiden. Die direkte Trocknungsmethode gibt hiernach praktisch genügend genaue Ergebnisse. (Chem. News **93**. 155—56. 6/4.) Woy.

Technische Chemie.

A. Primavesi, *Neue Zerstäubungsdüse für Wasser*. Neukonstruktion einer Düse zur Einführung von zerstäubtem W. im Betriebe der chemischen Groſsindustrie, hauptsächlich zur Einführung des Reaktionswassers in die Schwefelsäurekammern. Das Prinzip ist das der Flüssigkeitszerstäubung durch schwach gespannte Luft. Abbildung u. Schilderung der Vorzüge siehe Original, D. R. G. M. — Zu beziehen von A. Primavesi, Magdeburg. (Chem.-Ztg. **30**. 300. 4/4.) Bloch.

W. Tafel, *Gasofen oder Halbgasofen*. (Vgl. S. 1057.) Für Grieskohle eignet sich entgegen Weishan (S. 1119) der Halbgasofen gut. Dagegen ist er für Staubkohlen schlecht u. für Brennmaterial mit sehr geringem Heizwert, wie Torf, Braunkohle etc. gar nicht geeignet, weil mit diesen ohne Vorwärmung von Verbrennungsluft und Generatorgas die nötigen Temperaturen nicht erreicht werden können. (Stahl u. Eisen **26**. 404. 1/4. [März.] Nürnberg.) Bloch.

Max Roloff u. **Erich Siede**, *Neuerungen auf dem Gebiete der Akkumulatorentechnik im Jahre 1905*. (Forts. v. S. 1379.) Es werden zunächst die Vorschläge besprochen, die zur Regenerierung negativer Platten mit abnehmender Kapazität dienen sollen, ferner die neuen Maschinen zur Fabrikation der Platten. Der Edison-Jungnersche Akkumulator vermag noch nicht mit dem Bleisammler in Konkurrenz zu treten; über seine wissenschaftliche Bedeutung ist an anderer Stelle referiert worden (Gräfenberg, Elbs, Ztschr. f. Elektroch. **11**. 735; C. **1905**. II. 1641). Als positive Platte empfehlen Roloff u. Wehrlin eine schwarze Modifikation des gewöhnlichen grünen Nickelhydroxyds, das der Elektrode eine höhere Kapazität gibt; als negative Elektrode dient das magnetische Fe_3O_4 (Hammerschlag), das allerdings von beigemengten Quantitäten Oxydul und Oxyd befreit sein muſs. Schlieſslich werden noch einige Vorschläge mitgeteilt, die eine Verbesserung der Leitfähigkeit der Platten anstreben. (Ztschr. f. Elektroch. **12**. 321—23. 20/4.) Sackur.

Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Wilhelm Grillo, *Über die Schädlichkeit des Arsens beim Platinkontaktverfahren*. Polemik gegen die Badische Anilin- u. Sodafabrik (S. 1058). (Chem.-Ztg. **30**. 268—70. 28/3. Oberhausen, Rheinland.) Bloch.

E. Hartmann u. **F. Benker**, *Über Konzentration von Schwefelsäure*. (Vgl. Z. f. angew. Ch. **16**. 861; C. **1903**. II. 919.) Beschreibung von Verbesserungen des Benkerschen Konzentrationsapparates durch Vermehrung der Schalen jeder Kaskade, schwächere Konstruktion der Porzellanschalen im Scherben etc. Von anderen

Systemen werden die von KESSLER, KRELL, der Clayton Aniline Co. Ltd. Manchester, ZANNER, KAUFMANN, GUTTMANN, der ZEITZschen Eisengießerei u. Maschinenbau-Aktienges., FREDERKING und GAILLARD kurz besprochen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 564—66. 30/3. [14/2.].) BLOCH.

Bernhard Neumann, *Metallurgie und Hüttenkunde.* Bericht über die Fortschritte im 3. u. 4. Quartal 1905. (Chem. Ztschr. **5**. 145—49. 169—73. 193—96. 5/4. bis 5/5. Darmstadt.) HAHN.

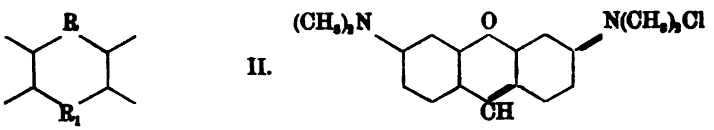
Carl Otto, *Elektrische Stahlerzeugung.* Vf. ist der Ansicht, daß von schädlichen Bestandteilen, besonders S und P, freier Stahl, der aus dem im Hochofen mit Mineralkohle gewonnenen Roheisen nicht hergestellt werden kann, auch auf elektrischem Wege nicht rationell zu erzielen ist; die meiste Aussicht bietet die älteste Stahlerzeugungsmethode durch direkte Reduktion von gepulvertem Eisenerz durch C, bezw. CO. Gepulvertes Eisenerz wird schon bei 685° durch lebhaft unter Druck und unter öfterem Wenden und Schütteln des Gefäßes darüber strömendes CO vollständig reduziert. Erhitzt man Erz und Kohle in einem bedeckten Gefäß von außen, so entsteht schon unter 400° CO, das mit dem Erz CO_2 liefert; letzteres wird durch die Kohle unter Drucksteigerung wieder zu CO reduziert etc., so daß, wenn die CO-Entw. einmal eingeleitet ist, der C anscheinend eine Fernwirkung auf das Erz ausübt. Dies hat zu dem Vorschlag geführt, die Kohle vom Erz getrennt in einer Tasche des Gefäßes unterzubringen und die Rk. durch Mischen des Erzes mit etwas reiner Torfkohle einzuleiten. Steigt die Reaktionstemperatur nicht wesentlich über 685°, so wird das schwammförmige Eisen weder gekohlt, noch durch Si, S oder P verunreinigt. (Z. f. angew. Ch. **19**. 561—64. 30/3. [7/2.].) BLOCH.

H. Stockmeier, *Chemische Metallbearbeitung und verwandte Zweige.* Fortschritte im Jahre 1905 auf dem Gebiete der Galvanotechnik, Metallfärbung u. Blattmetall- und Bronzefabrikation. (Chem.-Ztg. **30**. 343—46. 14/4.) BLOCH.

Schnegg, *Brauerei und Mälzerei.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905 in Bezug auf Bier, Rohmaterialien, Mälzerei und Maischprozeß und Hefe, Gärung und Betriebskontrolle. (Chem.-Ztg. **30**. 351—54. 18/4. Weihenstephan.) BLOCH.

J. Formánek, *Über die Fluorescenz der Farbstoffe.* Vf. bespricht die *Fluorescenz*erscheinungen bei den verschiedenen Farbstoffklassen an Hand zahlreicher Beispiele. Es ergibt sich, daß alkoh., bezw. wss. Legg. solcher Farbstoffe fluoreszieren, welche einen sechsgliedrigen Ring (I.) enthalten; Farbstoffe ohne solchen Ring fluoreszieren nicht. So zeigt das Pyronin (II.) Fluoreszenz, die blaue alkoh.

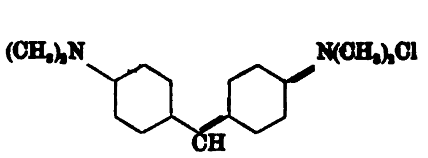
I. II.



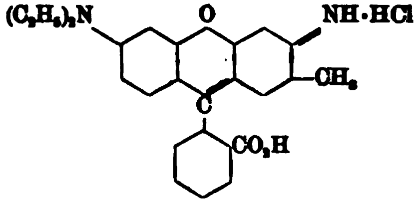
Lsg. des Tetramethyldiaminodiphenylcarbinolchlorids (III.) aber nicht. Eine fernere Bedingung für das Auftreten der Fluoreszenz ist die Anwesenheit zweier auxochromer Gruppen, und zwar in p-Stellung zum Fundamentalelement. Daher zeigt z. B. Diäthylhomorhodaminchlorid (IV.) Fluoreszenz, dagegen Aporhodamin (V.) nicht, Hydrochinonphtaleïn (VI.) ebenfalls nicht. Werden in den auxochromen Gruppen die H-Atome substituiert, so wird die Fluoreszenz abgeschwächt, bei Eintritt von Phenyl oder Tolyl verschwindet sie ganz. Auch

direkt in den Benzolkern eintretende Alkyle können je nach der Stellung die Fluoreszenz mehr oder weniger abschwächen. Ferner wirken abschwächend auf

III.

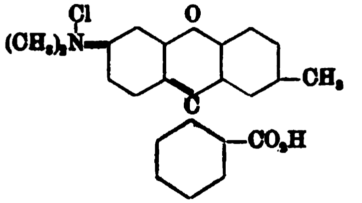


IV.

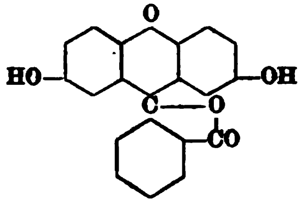


die Fluoreszenz Eintritt von Halogenen oder Nitrogruppen in den Kern oder von Acetyl in die Aminogruppen.

V.



VI.



Die Fluoreszenz ist aber auch von der Art des Lösungsmittels abhängig; in W. gelöst, fluoreszieren die Farbstoffe schwächer als in Äthyl- oder Amylalkohol; in Anilin gel., zeigt kein Körper Fluoreszenz. Zusatz von Mineralsäure zur Farbstofflsg. hat in manchen Fällen keinen, in anderen einen abschwächenden Einfluſs auf die Fluoreszenz. Zusatz von Alkali ruft in gewissen Fällen bei nichtfluoreszierenden Lsgg. Fluoreszenz hervor, z. B. bei Galleïn. (Ztschrft. f. Farbenindustrie **5**. 142—46. 15/4. und 164—69. 1/5. [5/1.] Prag.) Prager.

Otto Röhm, *Über Autocarburation*. Soll das *Wassergas* an Heizwert dem Kohlengas gleichwertig gemacht werden, so muſs eine Aufbesserung (*Carburation*) des *Mischgases* erfolgen. Von den drei Methoden dazu, der Öl-, Benzol- u. Autocarburation (event. auch Verbind. von Auto- und Benzolcarburation) diskutiert Vf. die letztere auf Grund der erschienenen Literatur, besonders der Arbeiten von Brown. In Bezug auf die Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Die Resultate sind, daſs die Autocarburation in der Mehrzahl der Fälle Verluste bringt an Gasausbeute und an Wärmeeinheiten; dagegen bringt die Einleitung des Wassergases in die Vorlagen einen Gewinn an Wärmeeinheiten; auch das Einleiten von h. Wassergas in die Retorten bringt keinen Gewinn. (J. f. Gasbel. **49**. 265—70. 24/3. Stuttgart.) Bloch.

H. Stockmeier, *Über die Ursache und Verhütung der Explosionen in der Aluminiumbronzeindustrie*. Gegenüber M. M. Richter (S. 1582) bemerkt Vf., daſs er schon 1897 die Staubexplosionen experimentell nachgewiesen hat (Bayr. Gewerbeztg. **11**. 261; Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **1899**. 49), und daſs er schon 1904 einen App. beschrieben habe (Jahresber. des bayr. Gewerbemus. für **1904**; Ausstellungszeitg. u. technol. Mitt. des bayr. Gewerbemus. S. 15), welcher die Vorführung solcher Staubexplosionen in gröſserem Umfang gestattet; die Ausführungen Richters bezüglich der Unmöglichkeit von Knallgasexplosionen treffen nicht zu, die Temperatur in den Poliermühlen beträgt, unabhängig von der des Arbeitsraumes, meistens über 30°. Zündungen kamen auch in Stampfmühlen vor, sie verliefen nur nicht

explosiv. RICHTER berücksichtigt die bisherigen Arbeiten des Vfs. auf diesem Gebiete zu wenig. (Chem.-Ztg. 30. 365. 25/4. [14/4.] Nürnberg.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 170533 vom 22/9. 1903. [15/5. 1906].

J. Becker, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung aliphatischer Ketone, insbesondere des Acetons, aus den entsprechenden fettsauren Calciumsalzen.* Das Verf. zur Erzeugung aliphatischer Ketone, insbesondere des *Acetons*, aus den entsprechenden fettsauren Calciumsalzen ist dadurch gekennzeichnet, daſs man das verwendete Salz vollkommen neutralisiert und während des Prozesses die Entstehung von Ätzkalk verhindert, indem man in einem Strome von trockner Kohlensäure oder stark kohlensäurehaltiger Gase die Zers. des fettsauren Kalks vornimmt. Hierdurch wird die zerstörende Wrkg. des Ätzkalks auf das Aceton verhindert.

Kl. 12o. Nr. 170534 vom 5/7. 1904. [15/5. 1906].

Simon Gärtner, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung einer festen Modifikation des Chlorals aus Chloralhydrat oder Chloralalkoholat.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf *Chloralhydrat* oder *Chloralalkoholat* entsteht zunächst ein bisher noch unbekanntes festes Chloral, das bei weiterer Behandlung mit konz. Schwefelsäure in zweiter Phase fl., wasserfreies Chloral u. schlieſslich in dritter Phase auch die bekannte unl., feste Modifikation des Chlorals liefert. Man kann die in erster Phase entstehende feste Verb. isolieren, wenn man die Einw. der Schwefelsäure in dem Moment unterbricht, wo das Chloralhydrat oder Chloralalkoholat in das erste feste Prod. umgewandelt ist, indem man die Schwefelsäure entfernt und das Prod. zunächst mit verd. SS. u. schlieſslich mit wenig W. auswäscht. Es hat viel Ähnlichkeit mit dem gemäſs Patent 165984 (vgl. C. **1906**. I. 513) erhältlichen Produkt, es wird von W. und A. langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher und vollständig aber beim Erwärmen unter B. von Chloralhydrat, bezw. Chloralalkoholat gel. Es stellt ein weiſses Pulver dar, das beim Erhitzen, ohne zu schm., destilliert und sich dann beim Abkühlen zu einer Fl. verdichtet. Beim Liegen an der Luft verflüchtigt sich ein Teil allmählich, während der andere W. anzieht u. in Chloralhydrat übergeht. Durch Alkalien entstehen Chloroform und Ameisensäure. Das Prod. hat schwachen Geruch nach Chloral und schwachen, eigentümlichen Geschmack. Es besitzt die Zus. des Chlorals u. soll als Hypnotikum u. Anästetikum Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 170629 vom 23/4. 1904. [15/5. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158220 vom 10/12. 1903; früher Zus.-Pat. 165281 und 166359; vgl. C. **1906**. I. 616.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden.* Das Hauptpatent 158220 betrifft ein Verf. zur Darst. der Diäthyl-, bezw. Dipropylbromacetamide. Das Zusatzpatent 165281 betrifft die Darst. des Methylpropylbromacetamids. Bei diesem Verf. erfolgt die Überführung der COOH-Gruppe in die $CO \cdot NH_2$-Gruppe in der Weise, daſs man zuerst auf die Alkylessigsäuren Phosphorhalogene und hierauf Ammoniak einwirken läſst. Es wurde nun gefunden, daſs der Ersatz der COOH-Gruppe durch die $CO \cdot NH_2$-Gruppe

auch über die Ester oder Ammoniumsalze der Bromdialkylessigsäuren hinweg nach den für die Darst. von Säureamiden üblichen Methoden erfolgen kann.

Kl. 12p. Nr. 170433 vom 14/7. 1900. [1/5. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Silber, bezw. Gold in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten.* Werden die in den Patentschriften 129031 u. 133587 (vgl. C. **1902**. I. 687 u. II. 491) beschriebenen Alkalisalze der *Eiweifsspaltungsprodukte* in wss. Lsg. mit der dem Alkaligehalte äquivalenten Menge Silbernitrat zusammengebracht, so entstehen wl. Silberverbb., die sich auf Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien wieder auflösen. Wählt man die Menge des Silbernitrats jedoch erheblich gröfser und versetzt hierauf z. B. mit Natronlauge, so nimmt die Fällung die schwarzbraune Farbe des Silberoxyds an; Lsg. tritt aber in der Kälte auch bei Anwendung eines grofsen Überschusses von Natronlauge nur zum Teil ein. Erwärmt man jedoch diese dunkelgefärbte Mischung unter gutem Rühren auf dem Wasserbade, so bemerkt man, wie der Nd. allmählich gel. wird, und die schwarzbraune Fl. schliefslich in dünner Schicht eine rein gelbbraune Farbe annimmt. Dieser Farbenumschlag ist bedingt durch die B. von kolloidalem Silber, das sich beim Erwärmen der stark alkal. Lsg. der betreffenden Eiweifsspaltungsprodd. durch Reduktion des zuerst entstandenen Silberoxyds gebildet hat. Durch Diffusion gegen W. lassen sich aus der so erhaltenen Lsg. die anorganischen Verb. ($NaNO_3$ und NaOH) entfernen, und es hinterbleibt im Dialysator eine Fl., welche nur kolloidales *Silber* neben dem Natriumsalz einer organischen Substanz enthält, die aus den angewendeten Eiweifsderivaten bei dem Übergange des Silberoxyds in kolloidales Silber durch Oxydation entstanden ist. Die so erhaltenen Lsgg. lassen sich durch vorsichtiges Eindampfen (gegebenenfalls im Vakuum) in feste Form bringen und stellen dann prächtig metallisch blauglänzende Lamellen dar, die einen Gehalt bis zu 50% Silber in kolloidalem Zustande zeigen. Dafs in dieser Substanz das Silber als Kolloid enthalten ist, geht daraus hervor, dafs bei der Dialyse der Lsg. nicht die geringsten Mengen von Silber in das Aufsenwasser übergehen, während von dem angewendeten Eiweifsspaltungsprod. ein Teil durch die Membran geht. Löst man ein derartiges Präparat (mit etwa 50% Silber in wasserfreiem Zustande) in W. auf und versetzt die Lsg. vorsichtig mit einer verd. S., so entsteht ein feiner, dunkelgefärbter, schwerer Nd., der sich rasch zu Boden setzt. Durch Filtration u. Auswaschen von anhängender Mutterlauge befreit, stellt die Fällung eine dunkelrotbraune Paste dar, die sich beim Trocknen in bläulichgraue, metallisch glänzende Körner von hohem spezifischen Gewichte verwandelt und einen aufserordentlich hohen Gehalt an Silber (85—95% Ag) zeigt. Der Rest (5—10%) ist organische Substanz. Der dunkelrotbraun gefärbte Silbernd. ist in W. unl. und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem auf anorganischem Wege dargestellten kolloidalen Silber, dagegen löst er sich spielend leicht in ganz geringen Mengen verd., wss. Alkalis (NaOH, KOH, NH_4OH), auch von Sodalsg. wird die Fällung, wenn auch etwas langsamer, aufgenommen. Wss. Lsgg. von protalbinsaurem, lysalbinsaurem und Albumosennatrium wirken auch auflösend. Die Lsgg. sind in dünner Schicht leuchtend gelbbraun, durch SS. wird das kolloidale Silber wieder ausgefällt und behält in feuchtem Zustande (als Paste) seine Löslichkeit in Alkalien etc. Setzt man den Lsgg. die Natriumverbb. der *Lysalbinsäure* oder *Protalbinsäure* (5—10% vom Trockengewicht des kolloidalen Silbers) zu, so kann man durch Eindampfen auf dem Wasserbade haltbare trockne Präparate darstellen, die einen Gehalt von 80—85% Silber besitzen. In analoger Weise, wie das Silber, läfst sich auch das *Gold* in kolloidaler Form darstellen, es zeigt auch in seinem Verhalten grofse Ähnlichkeit mit dem kolloidalen Silber.

Kl. 12p. Nr. 170434 vom 19/7. 1901. [1/5. 1906].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung salzartiger Kupferverbindungen von Eiweifsspaltungsprodukten.* Das Verf. besteht darin, dafs man die wss. Lsgg. der gemäfs den Patt. 129031, 133,587 u. 132322 (vgl. C. **1902**. I. 687; II. 169 u. 491) darstellbaren Natriumverbb. von *Eiweifsspaltungsprodd.* mit Natronlauge u. *Kupfersalzen* versetzt, bis zur völligen Entfernung der Mineralsalze und der Lauge dialysiert u. hierauf zur Trockene eindampft. Die Präparate enthalten ca. 20% Kupfer, sie enthalten kein Alkali, zeigen aber schwach alkal. Rk. Sie bestehen aus braunschwarzen Pulvern, deren Lsg. in Natronlauge violett, in W. braun ist. Salzsäure fällt weifsgelbe *Protalbinsäure*, Schwefelnatrium gibt einen dunkelbraunen Nd.

Kl. 12p. Nr. 170555 vom 29/1. 1904. [28/4. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 165561 vom 13/11. 1903; früheres Zus.-Pat. 165562; C. **1906**. I. 300.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung cyklischer Harnstoffe (Pyrimidine).* Es hat sich in Weiterverfolg des Verf. des Pat. 165561 gezeigt, dafs nicht nur Harnstoff und seine homologen Alkylderivate befähigt sind, sich unter dem Einflusse von Natriumamid mit Cyanessigester zu 4-Amino-2,6-dioxypyrimidinen zu kondensieren, sondern dafs auch Acylharnstoffe und alkylierte Acylharnstoffe obige Reaktion eingehen können. Hierbei entstehen unter Ringschlufs und unter gleichzeitiger Abspaltung des Acylrestes die entsprechenden einfachen oder alkylierten 2,6-Dioxy-4-aminopyrimidine. Hierbei tritt starker Geruch nach dem betreffenden Säureester auf. Dies spricht dafür, dafs gleichzeitig eine Rk. nach der folgenden Gleichung vor sich geht, nach welcher nur die Häfte des Kondensationsmittels verbraucht wird:

$$CO{<}^{NH\cdot CO\cdot CH_3}_{NH\cdot CH_3} + CH_2{<}^{CO\cdot OC_2H_5}_{CN} + NaNH_2 =$$

$$NH_3 + CH_3\cdot CO\cdot OC_2H_5 + \begin{array}{l} N(Na)\cdot CO\cdot CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CO\cdot N(CH_3)\cdot C:NH \end{array}.$$

Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *4-Amino-2,6-dioxypyrimidin* aus *Acetylharnstoff* und *Cyanessigester*, sowie von *3-Methyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin* aus *Acetylmethylharnstoff.*

Kl. 12p. Nr. 170586 vom 20/5. 1905. [30/4. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 158591 vom 16/9. 1903; vgl. C. **1905**. I. 784.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten.* Im Patent 158591 ist gezeigt, dafs man durch Kondensation von Dicyandiamid mit Malonestern, Acetessigestern, Cyanessigestern und deren Substitutionprodukte zu neuen Pyrimidinderivaten gelangt. Es wurde nun gefunden, dafs man in ganz analoger Weise zu *Pyrimidinderivaten* gelangt, wenn man an Stelle von Dicyandiamid den aus ihm mittels Säuren leicht zu gewinnenden *Guanylharnstoff* mit Malonestern, Cyanessigestern, Malonitril u. Malonylhaloiden oder deren Monoalkylderivaten kondensiert. Die entstehenden Kondensationsprodd. sind nicht einheitlicher Natur, sie sind aber sämtlich dadurch gekennzeichnet, dafs sie durch verseifende Mittel leicht und vollständig in die entsprechenden *Trioxypyrimidine (Barbitursäuren)* übergehen. Dafs die bei vorliegender Kondensation entstehenden Prodd. nicht einheitliche Körper sind, ist allem Anschein nach darauf zurückzuführen, dafs der Guanylharnstoff in den zwei tautomeren Formen:

$$NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C{<}^{NH}_{NH_2} \quad \text{und:} \quad NH_2\cdot CO\cdot N\cdot C{<}^{NH_2}_{NH_2}$$

reagiert, und dafs aufserdem die erste Form teils mit dem Guanylflügel, teils mit dem Harnstoffflügel in Kondensation zum Pyrimidinring treten kann, u. zwar mehr oder minder in der einen oder anderen Richtung, je nach der Natur der zweiten Komponente. Es entstehen so vermutlich Gemische nachfolgender drei typischen Substanzen:

I.
$N(CO\cdot NH_2)\cdot C(:X)\cdot C{<}^{H}_{R}$
$C(:NH)\cdot NH$ ——— $C:Y$

II.
$NH\cdot C(:X)$ ——— $C{<}^{H}_{R}$
$C(:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot C:Y$

III.
$N[C(:NH)NH_2]\cdot C(:X)\cdot C{<}^{H}_{R}$
$CO\cdot NH$ ——— $C:Y$

worin bedeutet *R* Wasserstoff oder Alkyl, *X* u. *Y* entweder Sauerstoff oder Imid oder Imid u. Sauerstoff. Von den beiden tautomeren Formen des Guanylharnstoffs kann die eine die Kondensationsprodd. I. u. II., die andere das Prod. III. liefern. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Kondensation von *Guanylharnstoff* mit *Cyanessigester* und mit *Monoäthylmalonester*.

Kl. 12p. Nr. 170657 vom 29/1. 1904. [30/4. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165562 vom 13/11. 1903; vgl. C. **1906**. I. 300.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung cyklischer Harnstoffe (Pyrimidine)*. Auch bei der durch Patent 165562 geschützten Verwendung von Alkalimetallen u. deren Alkoholaten lassen sich zur Kondensation mit Cyanessigester an Stelle von Harnstoff und alkylierten Harnstoffen deren Acylderivate benutzen. Die Rk. verläuft ganz ähnlich wie bei dem Verf. des Patents 170555 (s. oben). Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Kondensation von *Acetylharnstoff* mit *Cyanessigester* zu *4-Amino-2,6-dioxypyrimidin*, von *Acetylmethylharnstoff* mit *Cyanessigester* zu *3-Methyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin* u. von *Benzoyläthylharnstoff* mit *Cyanessigester* zu *Äthyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin*.

Kl. 22a. Nr. 169732 vom 6/12. 1903. [7/5. 1906].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung substantiver, auf der Faser oder in Substanz weiter diazotierbarer Polyazofarbstoffe.* Substantive, auf der Faser oder in Substanz vieler diazotierbare Polyazofarbstoffe werden erhalten, wenn die Tetrazoverb. von 1 Mol. eines *Azoxyamins* vom Typus $O{<}\begin{matrix} N-R-NH_2 \\ | \\ N-R-NH_2 \end{matrix}$, bezw. von 1 Mol. eines *Azoamins* vom Typus $\begin{matrix} N-R-NH_2 \\ \| \\ N-R-NH_2 \end{matrix}$ mit 2 Mol. *2:5-Aminonaphtol-7-monosulfosäure*, bezw. *2:5-Aminonaphtol-1:7-disulfosäure* oder (in beliebiger Reihenfolge) mit 1 Mol. 2:5-Aminonaphtol-7-monosulfosäure, bezw. 2:5-Aminonaphtol-1:7-disulfosäure u. 1 Mol. einer beliebigen anderen Azokomponente gekuppelt wird. Im Gegensatz zu den bereits aus Azoxy- und Azoaminen dargestellten Farbstoffen besitzen die mittels der neuen Farbstoffe erzeugten direkten Färbungen wenig tinktorielles Interesse. Der technische Wert dieser Farbstoffe beruht vielmehr auf ihrer Eigenschaft, sich auf der Faser weiter diazotieren und kuppeln zu lassen, wobei insbesondere die mittels β-Naphtol entwickelten Nuancen von hervorragender Bedeutung sind, da dieselben klare, vorwiegend rote, blaurote und bordeaux Töne darstellen, wie sie mittels der bisher bekannt gewordenen einfachen und gemischten, von Aminonaphtolsulfosäuren sich ableitenden Disazofarbstoffen überhaupt nicht erhalten werden konnten. Die entwickelten Färbungen besitzen zudem eine vorzügliche Waschechtheit.

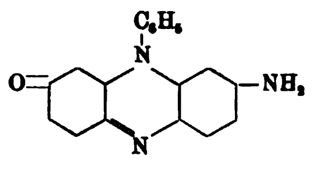
Kl. 22a. Nr. 169826 vom 14/10. 1904. [23/4. 1906].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung blauschwarzer Monoazofarbstoffe*. Blauschwarze Monoazofarbstoffe werden erhalten,

wenn man die *2,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure* mit der Acidylverb. des *Diaminokresoläthers*, ($CH_3 : NH_2 : OCH_3 : NH_2$ = 1 : 2 : 4 : 5), oder des *p-Amino-o-anisidins*, ($NH_2 : OCH_3 : NH_2$ = 1 : 2 : 4) kombiniert und in dem entstandenen Farbstoff die Acedylgruppe abspaltet, oder daſs man die 2,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure mit *Nitroaminokresoläther*, ($CH_3 : NH_2 : OCH_3 : NO_2$ = 1 : 2 : 4 : 5), oder *p-Nitro-o-anisidin*, ($NH_2 : OCH_3 : NO_2$ = 1 : 2 : 4), kombiniert und in dem so erhaltenen Farbstoff die Nitrogruppe durch alkal. Reduktionsmittel reduziert.

Kl. 22a. Nr. 168516 vom 9/6. 1904. [8/3. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung eines violetten Schwefelfarbstoffs.* Versucht man Oxyazinbasen, welche zufolge der Patentschrift 126175 (vgl. C. **1901**. II. 1107) sich mittels Alkalipolysulfid in Schwefelfarbstoffe überführen lassen, durch Erhitzen mit Schwefel allein, also auf einem anderen, und zwar einfacheren Wege zu schwefeln und damit in neue Schwefelungsprodd. überzuführen, so bleiben die Basen bei dieser Behandlung entweder ganz unverändert, oder sie zerfallen bei sehr hoher Temperatur vollständig. So verhält sich auch das aus dem gebräuchlichsten Safranin des Handels, dem Tolusafranin, entstehende Tolusafraninon. Es wurde nun gefunden, daſs das aus dem Phenosafranin erhältliche *Phenosafraninon* nebenstehender Formel trotz seiner Indophenolkonstitution beim Erhitzen mit freiem Schwefel auf etwa 190—200° unter nur minimaler Schwefelwasserstoffentbindung in ein Prod. übergeht, welches sich als das Leukoprod. eines in Schwefelnatrium l. u. Baumwolle in sehr schönen rötlich violetten Tönen anfärbenden Schwefelfarbstoffs erweist; da, wie bemerkt, eine nur minimale Schwefelwasserstoffentw. stattfindet, dürfte diese merkwürdige Rk. in dem Sinne ihre Erklärung finden, daſs gleichzeitige Substitution von Wasserstoff durch Schwefel und Addition des gebildeten Schwefelwasserstoffs im status nascens an die Chinongruppe unter B. eines Leukoprod. eintritt. Aus schwefelalkal. Lsg. kann der Farbstoff mit Luft ausgeblasen werden, wobei geringe, aus nicht ganz reinem Phenosafraninon stammende rote Verunreinigungen (hauptsächlich *Phenosafranol*) in Lsg. gehen, oder er kann auch mit SS. ausgefällt werden. Die Verhältnisse zwischen Safraninon und Schwefel können in weiten Grenzen schwanken. Auch kann man bei der Verschmelzung Verdünnungsmittel, wie Naphtalin, Benzidin etc., oder deren an der Farbstoffbildung sich ebenfalls nicht beteiligende Thiokörper zusetzen. Ferner kann die Schmelze unter Druck, event. unter Zusatz von W., ausgeführt werden.



Kl. 22a. Nr. 169856 vom 6/10. 1904. [19/4. 1906].

Gustav Eduard Junius, Asnières, Frankr., u. **Raymond Vidal**, Paris, *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffs.* Der nach diesem Verf. erhältliche Farbstoff unterscheidet sich von den bekannten Schwefelfarbstoffen, wie Vidalschwarz u. Immedialschwarz, dadurch, daſs er keine Leukoderivate im Reduktionsbade bildet u. aus diesem Grunde trotz der oxydierenden Wrkg. der Luft unbegrenzte Zeit in Lsg. bleibt und Baumwolle direkt färbt in Nuancen, auf die Oxydationsmittel keinen Einfluſs haben. Diese Eigenschaften geben dem Farbstoff eine auſserordentliche Widerstandsfähigkeit gegen Seife und kochende alkal. Laugen. Man erhält den neuen Farbstoff durch Einw. von Schwefel allein oder Schwefel u. Schwefelalkalien oder kaustischen Alkalien auf ein bestimmtes Prod., das man durch Einw. einer beschränkten Menge Schwefelnatrium auf *p-Nitrosophenol*, *p-Nitrophenol* oder *Oxyazobenzol* erhält. Dieses Zwischenprod. kennzeichnet sich dadurch, daſs es selbst Baumwolle direkt rotbraun färbt und nach Abscheidung des Schwefels und der

Schwefelalkalien durch Behandlung mit reinem Zink u. Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt; es ist in konz. Schwefelsäure mit schwarzer Farbe l., unl. in konz. Sodalsg. und in konz. Lsgg. von Schwefelnatrium, l. dagegen mit rötlichvioletter Farbe in einer verd. Lsg. von Natriumhydroxyd oder Schwefelnatrium. Man erhält das Zwischenprod., wenn man bei 140–290° etwa 50% der Menge Schwefelnatrium anwendet, die theoretisch erforderlich wäre, um Aminophenol zu erzeugen. Der aus dem Zwischenprod. erhältliche Farbstoff ist l. in Schwefelalkalien, wird durch SS. ausgefällt; er enthält keine Diphenylamine oder sekundäre Thiodiphenylamine, gibt mit reduzierenden Substanzen keine Leukobasen; hält sich unbegrenzte Zeit in Lsg. an der Luft; färbt Baumwolle direkt intensiv schwarz in schwach grünlichen, rötlichen oder bläulichen Nuancen je nach Art der Herst., widersteht den alkal. Laugen, sowie Chlor.

Kl. 22d. Nr. 170132 vom 4/8. 1905. [25/4. 1906].

Karl von Fischer, München, *Verfahren zur Darstellung grüner bis graublauer Schwefelfarbstoffe.* Es wurde gefunden, daß grüne, bezw. graublaue Schwefelfarbstoffe entstehen, wenn *Resorcin* mit Schwefel u. *Nitrobenzol* oder *α-Nitronaphtalin* (bezw. techn. Nitronaphtalin) oder einem der drei *Chlornitrobenzole* in offenem oder geschlossenem Gefäß auf höhere Temperatur erhitzt werden. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile zueinander können verändert werden.

Bibliographie.

Faust, E. S., Die tierischen Gifte. Braunschweig 1906. 8. XIV u. 248 SS. Mark 6.

Garbassow, A., Vorlesungen über theoretische Spektroskopie. Leipzig 1906. gr. 8. VIII und 256 SS. mit 1 Tafel und 65 Figuren. Mark 7.

Hall, A. D., et **Demolon, A.**, Le Sol en Agriculture. Paris 1905. 8. 432 pg. av. 21 figures. cart. Mark 3,50.

Hemmelmayr, F. v., Lehrbuch der anorganischen Chemie. 3. Auflage. Leipzig 1906. 8. 237 SS. mit 1 kolorierten Spektraltafel und 40 Figuren. Gebunden. Mark 3.

Salomon, H., Die städtische Abwässerbeseitigung in Deutschland. Wörterbuchartig angeordnete Nachrichten u. Beschreibungen städtischer Kanalisations- u. Kläranlagen in Deutschen Wohnplätzen. (Abwässerlexikon.) Band I: Das Deutsche Maas-, Rhein- und Donaugebiet; mit Anhang: Abwässerbeseitigungsanlagen in größeren Anstalten. Jena 1906. gr. 8. XI u. 576 SS. mit 1 Karte, 40 Tafeln und 9 Figuren. Mark 20.

Weekblad, Pharmaceutisch, voor Nederland. Orgaan van de Nederlandsche Maatschappij ter bevordering der Pharmacie. Hoofdredactie: L. VAN ITALLIE. Amsterdam. gr. 8. — Jahrgang 1906 (52 Nrn.). Mark 14.

Weiler, W., Chemie fürs praktische Leben. Ravensburg 1905. 8. XX u. 494 SS. mit 187 Figuren. Mark 7.

Zeitschrift für chemische Apparatenkunde. Unter Mitwirkung von **O. N. Witt**, herausgegeben von **P. Schuberg**. Berlin. 4. mit Abbildungen. — Jahrgang I: Oktober 1905 bis September 1906 (24 Hefte). Mark 20.

Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen. Herausgegeben von **R. Escales**. München. — Jahrgang I: 1906 (24 Nrn.). Mark 24.

Schluß der Redaktion: den 28. Mai 1906.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum ermässigten Preise von 9 Mark (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) **ist von uns zu beziehen:**

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von A. Mitscherlich.

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gr.-8 von 678 S. mit 85 Abbild. im Text u. 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Die Bearbeitung des Glases
auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studirende,

welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen

von

D. Djakonow und **W. Lermantoff.**

1895. XIII und 154 Seiten. Oktav, mit 80 Abbildungen.

Preis 4 Mark.

Diese gründliche Anleitung zum Glasblasen, deren Vorzug darin besteht, dass die gediegenste akademische Bildung mit langjähriger Übung und reicher Erfahrung zusammentrifft, ist allen Laboratorien zur Anschaffung bestens zu empfehlen.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstrasse 11,

offerieren in gut erhaltenen Exemplaren zu beistehenden Preisen:

Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1886—90. geb. ℳ 20.—
— dasselbe. 3. Aufl. 4 Bde. 1893—1900. Hfzbde. (208 ℳ.) ℳ 170.—
Berichte d. Deutschen Chem. Gesellsch. Jahrg. 1—32. 1868—99, m. 3 Generalregistern. geb. Originaldruck. ℳ 900.—
Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie. 2 Bde. 1903. geb. (40 ℳ.) ℳ 34.—
Dammer's Handbuch d. chem. Technologie. 5 Bde. Hfz. (112 ℳ.) ℳ 86.—
Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie. 6. Aufl. v. Naumann, Jörgensen u. a. 3 Bde. in 6 Thln. m. Reg. 1874—97. Vollständiges Expl. Selten. ℳ 60.—
Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. Neueste Aufl. v. Michaelis-Horstmann u. a. 5 Bde. in 11 Abt. 1879—98. Hfzbde. (211 ℳ.) ℳ 110.—
Ladenburg's Handwörterb. d. Chemie. 13 Bde. m. Reg. 1883—96. (250 ℳ.) ℳ 105.—
— dasselbe geb. in Hfzbdn. ℳ 118.—
Mayer, A., Agrikulturchemie. 5. Aufl. 3 Bde. 1902. ℳ 22.—
Muspratt's Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. 3. Aufl. 7 Bde. 4°. 1881. (Ldpr. 260 ℳ). Hfzbde. Schönes Exemplar. ℳ 40.—
— Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—8. 1887—1905. Hfzbde. (335 ℳ.) ℳ 240.—
Roscoe-Schorlemmer, Anorganische Chemie. 2. Aufl. 2 Bde. (50 ℳ.). ℳ 10.—
— Organ. Chemie, fortges. v. Brühl. 7 Bde. m. Reg. (154 ℳ.) Hfzbde. u. br. ℳ 100.—

Vorrätig bei **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin,** NW., Karlstr. 11.

Universität Gent.

Pharmazeut. Laboratorium der angewandten organ. Chemie.

Die Stelle eines Assistenten ist zu vergeben. Bewerber müssen Pharmazeuten sein und sich dem Studium der reinen Chemie gewidmet haben. Auskunft erteilt
Prof. Delacre, 16 Boul. du Fort, Gand (Belgique).

Welche chemische Fabrik

liefert

wöcheutlich bis 1000 Kilo **phosphorsaures Natron** für Nahrungsmittelzwecke. Offerten unter **H. F. 5398** befördert **Rud. Mosse, Hamburg.**

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Karlstr. 11.

Zu dem ermässigten Preise von 2 Mark ist von uns zu beziehen:

Grundzüge der anorganischen und organischen Chemie,

als

Leitfaden und zu Repetitionen

für

Mediziner, Pharmazeuten, Chemiker

von

Dr. Hugo Amsel.

Ein Band von 351 Seiten in kl. Octav.

Bezugsquellen
u. techn. Auskünfte jeder Art
kostenlos.
Technische Auskunftei
Dresden-A. 19.



[49]

Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

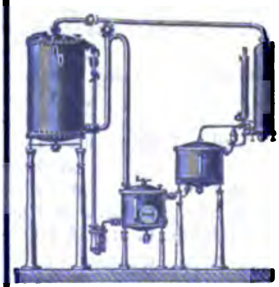
Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Carl Postranecky, Dresden-Löbtau.

Apparate- und Maschinenbauanstalt, Kupferschmiede—Kesselschmiede.

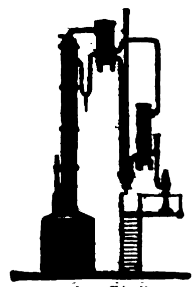
Apparate [105]

für die chemische Gross- und Klein-Industrie.



Extraktions-Apparate für Laugen,
fast ohne Lösungsmittelverlust arbeitend,
D. R.-Pat. a.

Vakuum-Apparate
Verdampf-Apparate
Extrakteure für alle Zwecke
Rektifizier-Apparate
Dampf-Kochkessel aller Art etc. etc.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

Das Schlussheft des Bandes 1906. I, und das Register werden anfangs Juli ausgegeben.

Nr. 25. S. 1813—1860. 1906. Bd. 1. 20. Juni.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Physiologische Chemie.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Pharmazeutische Chemie.

Mineralogische und geologische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 25. 20. Juni.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Harry C. Jones, *Die Beziehungen der Hydrate zu den Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens von wässerigen Lösungen. XVI.* (Vgl. S. 4.) Im allgemeinen sind Elektrolyte bei höheren Temperaturen ein wenig schwächer dissociiert als bei tieferen, was mit der Theorie von DUTOIT und ASTON (Zusammenhang zwischen Association des Lösungsmittels und Dissociation des Gel.) zusammenstimmt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen wächst nicht nur, weil die Viskosität des Lösungsmittels abnimmt, sondern auch, weil die Masse des Ions kleiner wird, durch Abspaltung von Wassermolekeln. Danach müssen die am stärksten hydratisierten Ionen den gröfsten Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens haben; das folgt aus nachstehender Tabelle:

Salz	Temperaturkoeffizient 25—35° $v = 2$	$v = 1024$	Salz	Temperaturkoeffizient 25—30° $v = 2$	$v = 1024$
NH_4Cl	2,07	2,94	$Ca(NO_3)_2$	2,38	4,88
NH_4Br	2,16	2,86	$CoCl_2$	2,54	4,95
KCl	2,13	2,84	$MgCl_2$	2,55	4,59
KJ	2,09	2,91	$SrBr_2$	2,93	5,27
KNO_3	1,86	2,71	$CuCl_2$	2,15	5,04
$CaCl_2$	3,11	5,61			

Man kann in erster Annäherung den Gehalt an Kristallen der Hydratisierungskraft proportional setzen. Salze mit gleicher Hydratisierungskraft haben etwa die gleichen Temperaturkoeffizienten. Eine scheinbare Ausnahme ist $CuCl_2$, das aber trotz des niedrigen Gehaltes an Kristallen (2 aq.) eine sehr hohe Hydratationskraft besitzt. Da die Komplexität der Hydrate mit der Verdünnung steigt, wachsen auch die Temperaturkoeffizienten. (Amer. Chem. J. **35**. 445—50. Mai. Chem. Lab. JOHN HOPKINS Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. H. Bragg, *Über die Ionisation verschiedener Gase durch die α-Teilchen des Radiums.* Die Abhandlung bildet die Fortsetzung u. Bestätigung früherer Unterss. (S. 1523 und Philos. Mag. [6] **10**. 318; C. **1905**. II. 1013). Der Wirkungsbereich der α-Partikeln ist eine bequem und exakt zu messende Gröfse, die proportional der Wurzel aus dem At.-Gew. des Gases ist, in welchem die Absorption erfolgt. Der Gesamtbetrag der Ionisation ist dagegen nicht so einfach zu messen u. hängt auch von dem Molekularzustande des Gases ab. Beide Gröfsen wurden in einer Mischung von *Pentan* u. Luft u. in *Acetylen* bestimmt. Es ergab sich:

$$\frac{\text{Ionisation in Pentan}}{\text{Ionisation in Luft}} = 1{,}41; \quad \frac{\text{Ionisation in } C_2H_2}{\text{Ionisation in Luft}} = 1{,}29.$$

Die Wirkungssphäre der α-Teilchen ist in Pentan 2,95 cm (bei 41,15 cm Druck), in C_2H_2 = 4,57 cm (bei 76,3 cm Druck), während sie in Luft bei 76 cm

Druck 4,83 cm beträgt. Das Absorptionsvermögen des Pentans ist 3,14-mal, das des Acetylens 1,11-mal so grofs wie das der Luft.

Das α-Partikel verliert seine Energie durch Kollision mit den Atomen u. durch das Austreiben von Elektronen aus diesen. Eine derartige Ionisation findet auch in festen Stoffen statt, also auch in radioaktiven Stoffen selbst. Dieser Vorgang ist wahrscheinlich die Ursache der langsam wandernden Elektronen, die neuerdings von mehreren Forschern beobachtet worden sind.

Schliefslich wendet sich Vf. gegen eine von BECQUEREL früher gegebene Deutung der magnetischen Ablenkung der α-Strahlen (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 485; C. **1905**. II. 1157). (Philos. Mag. [6] **11**. 617—32. Mai.) SACKUR.

W. R. Bousfield, *Ionengröfse in Beziehung zu den physikalischen Eigenschaften wässeriger Lösungen*. Die Leitfähigkeit, bez. die Ionengeschwindigkeit einer Lsg. ist abhängig von der Form und Gröfse der Ionen und der Viskosität des Mediums. Es ist zwar schwierig, aber wichtig, diese einzelnen Einflüsse zu trennen. Der Vf. hat früher eine Formel entwickelt, welche gestattet, den Radius der — wahrscheinlich hydratisierten — Ionen zu berechnen (Z. f. physik. Ch. **53**. 257; C. **1905**. II. 1404). In der vorliegenden Abhandlung werden notwendige Bestst. ausgeführt, um den Radius für Lsgg. von NaCl u. KCl aus den Leitfähigkeiten zu berechnen; er nimmt entsprechend der Hydratation mit wachsender Verdünnung zu. Ferner wird abgeleitet, dafs die HITTORFschen Überführungszahlen und die Viskositäten der Lsgg. lineare Funktionen des Ionendurchmessers sein müssen, während die DD. der Lsgg. und die Gefrierpunktserniedrigungen durch das Volumen der Ionen, d. h. die Menge des verbundenen W., bestimmt werden. Diese beiden neuen Gesetze wurden mit grofser Annäherung an der Erfahrung bestätigt und beweisen die Bedeutung des als „Ionenradius" eingeführten Begriffes. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 377—84. 30/4. [8/2.*].) SACKUR.

P. Ehrenfest, *Zur Stabilitätsfrage bei den Bucherer-Langevin-Elektronen*. Nach den Messungen von W. KAUFMANN (S. 209 und 1977) ist die LORENTZsche Hypothese vom deformierbaren Elektron unhaltbar; ob das Elektron absol. starr (ABRAHAM) oder zwar von konstantem Volumen, aber deformierbar ist (BUCHERER-LANGEVIN), läfst sich nicht entscheiden. Vf. glaubt, dafs ein Elektron, wie BUCHERER und LANGEVIN es sich vorstellen, instabil ist. (Physikalische Ztschr. **7**. 302—3. 1/5. [20/3.] Wien.) W. A. ROTH-Greifswald.

Victor Fischer, *Das leichteste Gas*. A. SCHMIDT hat S. 730 für das Mol.-Gew. des leichtesten Gases eine Formel abgeleitet, in der der Faktor $67,4 \times 10^{-9}$ eine Rolle spielt. Vf. macht darauf aufmerksam, dafs die Gravitationskonstante fast denselben Wert hat, $67,0 \times 10^{-9}$, u. hält die Übereinstimmung nicht für zufällig. Elektrische Ladung und M. sind identische Rechnungsgröfsen; der Nachweis eines Weltraumgases als wesentlicher Träger der elektrischen Erscheinung ist eine weitere Bestätigung dafür. (Physikalische Ztschr. **7**. 367—68. 15/5. [22/3.] Darmstadt.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Becquerel, *Einige Eigenschaften der α-Strahlen des Radiums und der durch Radiumemanation aktiv gemachten Körper*. (Philos. Mag. [6] **11**. 722—28. — C. **1906**. I. 989. 1394.) SACKUR.

Bertram Hopkinson, *Explosionen von Leuchtgas und Luft*. Es wurde die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Flamme in Leuchtgas-Luftgemischen untersucht; das Gas befand sich in einem geschlossenen Kessel u. wurde an einer Stelle durch einen Funken entzündet. Gleichzeitig wurden auf einer rotierenden Trommel

der Druck u. die Temperaturen verschiedener Stellen des Gasgemisches registriert. Letzteres erfolgte durch mehrere Widerstandsthermometer aus Pt. Die Ankunft der Flammen an jedem Drahte ist durch ein plötzliches Steigen seines Widerstandes gekennzeichnet. Der Kessel hatte eine cylindrische Form u. 6,2 Kubikfuſs Inhalt; die Entzündung erfolgte in der Mitte. In einer Mischung von 9 Vol. Luft und 1 Vol. Gas wurde z. B. der Maximalüberdruck von 82 Pfund pro Quadratzoll in einer Viertelsekunde erreicht; die Entflammungsgeschwindigkeit ist nach den verschiedenen Seiten unregelmäſsig; im Durchschnitt beträgt sie 150 cm/Sek. Kurz nach der Entzündung beträgt die Temperatur im Mittelpunkt etwa 1225°, steigt aber infolge der adiabatischen Kompression auf etwa 1900°. Nach Beendigung der Verbrennung gleichen sich die Temperaturdifferenzen innerhalb des Gemisches rasch aus. In verdünnteren Gasgemischen sind die Resultate abweichend, doch können sie ebensowenig wie die ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung und der notwendigen Korrektionen im Referat wiedergegeben werden. Die spez. Wärmen von W. und CO_2 bei konstantem Vol. müssen die der Luft zwischen 55 und 1230° um etwa das $2^1/_2$-fache übersteigen.

Die Unters. hatte hauptsächlich den Zweck, die sogen. „Unterdrückung von Wärme" bei Explosionen aufzuklären, d. h. die Erscheinung, daſs der erreichte Gasdruck nur etwa $^2/_3$ von demjenigen beträgt, welcher aus den Verbrennungswärmen berechnet werden kann. Die Ursache ist wahrscheinlich in dem starken Ansteigen der spez. Wärme bei hohen Temperaturen zu suchen, doch lassen sich genaue Werte aus Explosionsvorgängen allein nicht berechnen. Für Explosionsmaschinen ergibt sich die Forderung, die Verbrennung so einzurichten, daſs sie in möglichst kurzer Zeit vollständig wird. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 387—413. 30/4. [8/2.*].) SACKUR.

Anorganische Chemie.

B. Kučera und **B. Mašek**, *Über die Strahlung des Radiotellurs.* I. Die Versuchsanordnung der Vff. unterscheidet sich im Prinzip kaum von der üblichen. Das Radiotellurpräparat befindet sich in einem schmalen Glascylinder u. macht die Luft zwischen einem geerdeten und einem geladenen Drahtnetz leitend. Das geerdete Netz bildet die eine Platte des Kondensators, deren andere direkt auf dem Elektroskop aufsitzt. Die schief emittierten Strahlen werden abgeblendet. Die Ionisation ist für einen gewissen Abstand des Präparates vom Drahtnetz ein Maximum, wie bei den α-Strahlen des Ra. Altern des Präparates verändert den Charakter der Strahlung gar nicht, nur die Intensität. Die Resultate stützen die RUTHERFORDsche Hypothese, daſs das Radiotellur mit dem Ra-F. identisch ist. (Physikalische Ztschr. **7**. 337—40. 15/5. [Februar.] Prag. K. K. physikalisch. Inst. böhm. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. K. H. Inglis, *Die isotherme Destillation von Stickstoff und Sauerstoff und von Argon und Sauerstoff.* Über die Zus. des Dampfes eines fl. Gemisches bei tiefen Temperaturen ist noch wenig bekannt, Vf. setzt daher die Verss. von BALY (Philos. Mag. [5] **49**. 517; C. **1900**. II. 81) fort. Der benutzte App. war dem von ZAWIDZKI beschriebenen ähnlich (Z. f. physik. Ch. **35**. 129; C. **1900**. II. 1005); der Dampf zirkuliert wiederholt durch die sd. Fl., bis keine Änderung seiner Zus. mehr eintrat. Zur Konstanthaltung der Temperatur dient ein Vakuumgefäſs mit 600 ccm fl. Luft, deren Siedetemperatur durch Veränderung des Druckes konstant gehalten wurde.

Die Veränderung des Druckes während eines Vers. betrug nicht mehr als $\pm 0,5$ mm, was einer Temperaturschwankung von im Mittel 0,02° entspricht. Zur

Analyse des Dampfgemisches dienten ca. 12—13 ccm; der Sauerstoff wurde durch weifsen P absorbiert u. das zurückbleibende Vol. gemessen. Verss. mit Gemischen von O_2 u. N_2 bei den absoluten Temperaturen von 74,7 u. 79,07°, entsprechend dem Partialdrucke von reinem O_2 von 100 u. 200 mm, führten zu dem bemerkenswerten Resultat, dafs das Verhältnis $N_2 : O_2$ im Dampf eine lineare Funktion desselben Verhältnisses in der Fl. ist. Ist dieses Verhältnis = C, und m der Molekulargehalt von N in der Fl., so ist bei 74,7° C = 6,60—0,028 m und bei 79,07° C = 5,48—0,0207 m. Um die Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes zu prüfen, mufs man die Zus. des Dampfes mit der wahren Konzentration der Fl. u. nicht mit dem %-Gehalt vergleichen. Zur Kenntnis der ersteren ist die der D. der Fl. notwendig, und diese kann man näherungsweise nach der Mischungsregel aus den Volumengewichten der reinen Komponenten berechnen. Dann ergibt sich, dafs das HENRYsche Gesetz für N bis zu Konzentrationen von 70% herauf gilt, für O jedoch nicht. O scheint daher in fl. Zustande associiert zu sein. Eine Neuberechnung einiger Versuchsreihen von ZAWIDZKI mit organischen Flüssigkeitspaaren zeigt, dafs associierte Fll. ein ähnliches Verhalten zeigen wie fl. O.

Gemische von *Argon* und O wurden bei 82,09° absol. destilliert; bei dieser Temperatur ist Argon ein fester Stoff. Die gesättigte Lsg. enthält 92,7 Molekularprozente Argon. Die vollständige Durchrechnung der Verss. ist nicht möglich, weil die D.D. der beiden Komponenten nicht bekannt sind. Auffällig ist, dafs der Partialdruck des O über der gesättigten Lsg. viel geringer ist, als in einer gleichzusammengesetzten N-O-Mischung. Die Trennung eines Lösungsmittels von der Lsg eines festen Stoffes ist daher ziemlich verwickelt, aufser wenn die Temperatur so niedrig ist, dafs der Dampfdruck des gelösten Stoffes vernachlässigt werden kann. (Philos. Mag. [6] **11.** 640—58. Mai. [26/1.*] Univ. College. London.)

SACKUR.

Kurt Arndt, *Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen.* Die Bestst. der Leitfähigkeiten von geschmolzenem NaCl, KCl und $CaCl_2$ durch POINCARÉ (Ann. Chim. Phys. [6] **21.** 289; C. **91.** I. 2) müssen falsch sein, weil der F. dieser Salze höher ist als die von POINCARÉ angegebenen Temperaturen. Der Fehler kann sowohl auf der Temperaturmessung wie auf der Benutzung verunreinigter Salze beruhen. Deshalb hat Vf. Neubestst. vorgenommen, und zwar mit der KOHLRAUSCHschen Methode und Telephon. Zur Vergröfserung des Widerstandes hatte das Leitfähigkeitsgefäfs aus Porzellan die Form eines U-Rohres; die Erhitzung erfolgte im elektrischen Ofen, die Temperatur wurde mit dem Pyrometer abgelesen. Es wurden die Leitfähigkeiten von geschmolzenem KCl, NaCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, Na_2SO_4, K_2SO_4 und K_2CO_3 gemessen, und zwar bei Temperaturen zwischen 800 u. 1150°. Der Temperaturkoeffizient ist klein und nimmt bei der Mehrzahl der Salze mit steigender Temperatur ab, etwa nach der Formel:

$$K = a[1 + b(t - 900^0) - c(t - 900)^2].$$

Für 1° ändert sich die Leitfähigkeit um etwa 0,1—0,2%. Ähnliche Werte hat auch KOHLRAUSCH für die geschmolzenen Halogensilbersalze gefunden. Ferner ergibt sich, dafs die Leitfähigkeiten der 3 Salze $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ an ihren Schmelzpunkten annähernd gleich werden. Auffallend ist, dafs die Leitfähigkeit von NaCl und KCl angenähert der absoluten Temperatur proportional ist. Die Leitfähigkeit der Salze mit mehrwertigen Ionen steigt durchweg stärker mit der Temperatur an. Na-Salze leiten besser als K-Salze, während in wss. Lsgg. das Umgekehrte zutrifft. Schliefslich wurden die FF. der untersuchten Salze genau bestimmt; die Resultate sind folgende:

Salz	Schmelzpunkt	Salz	Schmelzpunkt
KCl	775° (790)	$BaCl_2$	950° (960)
NaCl	805° (820)	Na_2SO_4	883° (883,2)
$CaCl_2$	774° (780)	K_2CO_3	900°
$SrCl_2$	873°	Na_2CO_3	852° (852)

Die eingeklammerten Werte bedeuten die neuesten in der Literatur angegebenen Bestst. (Z. f. Elektroch. **12**. 337—42. 4/5. [27/3.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

H. W. Foote u. G. A. Menge, *Die relative Löslichkeit einiger schwerlöslicher Calcium- und Bariumsalze.* Die Vff. untersuchen die Löslichkeit der Carbonate, Oxalate und Fluoride von Ca und Ba. Die swl. Ca-Salze werden mit einer $BaCl_2$-, die Ba-Salze mit einer äquivalent konz. $CaCl_2$-Lsg. geschüttelt, bis Gleichgewicht eintritt. Sieht man von Hydrolyse ab, so ist die relative Löslichkeit von Ba- und Ca-Carbonat (bezw. Oxalat) in reinem W. gleich dem Verhältnis der Quadratwurzeln aus ihren Löslichkeitsprodd. Bei vollständiger Hydrolyse treten die Kubikwurzeln an Stelle der Quadratwurzeln. Bei den von den Vff. studierten Umsetzungen und Gleichgewichten ist das Verhältnis gleich der Quadrat- oder der Kubikwurzel aus dem Verhältnis von $CaCl_2 : BaCl_2$, je nachdem, ob gar keine oder vollständige Hydrolyse eintritt. Die Hydrolyse dürfte sehr weitgehend, fast vollständig sein. Das Gleichgewicht in der Rk.: $BaCl_2 + CaCO_3 \rightleftharpoons CaCl_2 + BaCO_3$ wird durch Schütteln bei Zimmertemperatur aufserordentlich langsam erreicht. Es werden Lsgg. benutzt, die schon fast die Gleichgewichtskonzentration besitzen. Nach wochenlangem Schütteln bei Zimmertemperatur (15—21°) ergibt sich für die Carbonate: $\sqrt{\frac{Ca}{Ba}} = 1{,}31$, $\sqrt[3]{\frac{Ca}{Ba}} = 1{,}20$. Die Vff. acceptieren den zweiten Wert. In einer besonderen Versuchsreihe wird gezeigt, dafs das $CaCO_3$ kein $BaCO_3$, wohl aber das $BaCO_3$ eine merkliche Menge $CaCO_3$ aufgenommen hat; denn beim Schütteln mit fast reinem $CaCO_3$ bleibt das Verhältnis 1,21, beim Schütteln mit fast reinem $BaCO_3$ sinkt es auf 1,08. Das Mittel 1,15 halten die Vff. für den wahrscheinlichsten Wert. — Bei Oxalaten spielt Hydrolyse keine Rolle. Es scheinen sich Mischkristalle zu bilden, doch übersteigt der Einflufs der Komplikation nicht die Versuchsfehler. $\sqrt{\frac{Ca}{Ba}}$ wird gleich 0,22 gefunden. — Die Rk.: $BaF_2 + CaCl_2 = CaF_2 + BaCl_2$ verläuft fast vollständig, so dafs eine quantitative Unters. schwierig ist. — Aus den Angaben von KOHLRAUSCH und ROSE, die die Hydrolyse der Carbonate nicht in Betracht gezogen haben, folgt in guter Übereinstimmung mit den vorstehenden Zahlen: $\sqrt{\frac{Ca}{Ba}}$ für das Oxalat zu 0,11, für das Carbonat zu 1,08. (Amer. Chem. J. **35**. 432—45. Mai. [Februar.] New-Haven Conn. SHEFFIELD Lab.) W. A. ROTH-Greifswald.

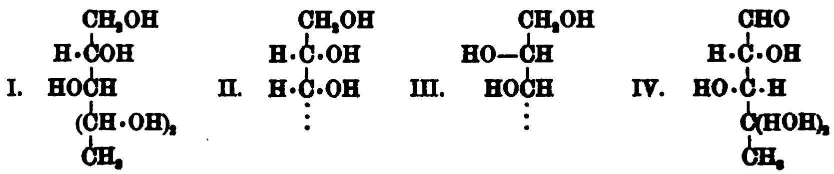
Richard Lucas, *Über das elektrochemische Verhalten der radioaktiven Elemente.* Das Vorhandensein schwerer Atome ist ein für den Zerfall günstiges, aber nicht entscheidendes Moment. Die Elektronentheorie legt es nahe, primär aktive Elemente als stark elektropositiv aufzufassen und zu folgern, dafs allmählich immer chemisch edlere Typen gebildet werden. Das Ra ist noch unedler als das Ba, läfst sich also schwerer abscheiden, ausgenommen, man arbeitet mit einer Quecksilberkathode. Da das Ra auch aus einer ganz schwachen Lsg. bei Ggw. von viel

Ba leichter Amalgam bildet als Ba˙(COHEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 811; C. **1904**. I. 992), ist der Unterschied zwischen den Entladungspotentialen beider Elemente erheblich. Es ist unwahrscheinlich, dafs das U die Muttersubstanz des Ra ist. La ist erheblich elektropositiver als Th, Aktinium *B* elektropositiver als Aktinium *A*, Th *X* unedler als Th *A*, Th *A* unedler als Th *B*, in Übereinstimmung mit der entwickelten Theorie. Beim Ra steht die Reihenfolge des Zerfalls ebenfalls in Übereinstimmung mit dem elektrischen Charakter. Ra *D* ist unedler als Ra *F*. Das elektrochemische Verhalten von Ra *A* ist noch unbekannt, so dafs die Beziehung nicht durch die vollständige Reihe hindurch geprüft werden kann; ebenso weifs man nicht, ob sich Ra *C* elektrochemisch zwischen Ra *B* und Ra *D* einschiebt. (Physikalische Ztschr. **7**. 340—42. 15/5. [März.] Leipzig.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

E. Votoček u. **J. Bulíř**, *Über Rhodeït*. (Beitrag zur Kenntnis der Konfiguration der Rhodeose.) In Ergänzung der Aufklärungsarbeiten über die Konfiguration der *Rhodeose* (vgl. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **24**. 248; **25**. 297; **27**. 15; **30**. 20; C. **1900**. I. 803; **1901**. I. 1042; **1902**. II. 1361; **1905**. II. 1527) haben die Vff. nunmehr die aus dem Glucoside Konvolvulin isolierte *Rhodeose* durch Reduktion mit Na-Amalgam in den zugehörigen alkoh. Zucker, *Rhodeït* (I.) übergeführt u. den gewonnenen Zucker mit Vorteil zur partiellen Best. der Konfiguration des Ausgangsmaterials bestimmt. Zu diesem Zwecke setzten sie ihn der Wirkung des *Sorbosebakteriums* aus, das nur Zucker von der Konfiguration II. oder III. (vgl.



BERTRAND, Ann. Chim. Phys. [8] **3**. 181; C. **1904**. II. 1291) zu den entsprechenden Ketosen oxydiert. Da auf diese Weise aus dem Rhodeït keine Spur eines reduzierenden Zuckers erhalten werden konnte, so müssen Rhodeït sowohl wie Rhodeose die für die Einw. des Bakteriums ungünstige Konfiguration I., bezw. IV. oder event. des Spiegelbildes dieser Formeln besitzen. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten noch zu entscheiden, haben die Vff. bereits begonnen, die Einw. von HCN auf Rhodeose zu studieren.

Als weiteren Beweis für den Antipodencharakter der Rhodeose und *Fukose* (vgl. C. **1905**. II. 1527) führen Vff. an, dafs sie durch Reduktion eines molekularen Gemisches beider Zuckerarten einen inaktiven, alkoh. Zucker mit˙wahren Eigenschaften einer racemischen Verb. (*r-Rhodeït* = *r-Fucit*) erhalten haben. Die Oxydation des Rhodeïts mit Br-Wasser und HNO_3 führt in beiden Fällen zur *Rhodeoketose* ohne B. wesentlicher Mengen der Aldose (Rhodeose).

Die Darst. der Rhodeose erfolgte, da die früher benutzte Methode aus Konvolvulin zu geringe Mengen liefert, aus der rohen Droge *Resina jalapae e radice ponderosa* (MERCK), indem die zu Pulver zerriebene Droge im Wasserbade mit Barytlsg. erwärmt und die erhaltene Lsg. mit 10%ig. H_2SO_4 hydrolysiert wurde. — Die Reduktion mit Na-Amalgam zur Gewinnung des *Rhodeïts*, $C_6H_{14}O_5$, geschieht am besten u. raschesten in schwach alkal. Lsg. jedoch so, dafs die Alkalinität der Lsg. nie über $^1/_2$% NaOH anwächst. Die Reduktionsfl. wird nach dem Abgiefsen

vom Hg neutralisiert und eingedampft; von dem sich gleichfalls ausscheidenden Na_2SO_4 trennt man den Rhodeït durch absol. A.; weiſse Täfelchen, F. 153,5°; destilliert unzersetzt; ll. in W., wl. in A., $[\alpha]_D$ in 5,9 %ig. Lsg. = —1,45°; $[\alpha]_D^{21}$ in 10 % Boraxlsg. = —4,6°; 100 Tle. absol. A. lösen bei 18,5° 0,245 g Rhodeït; 100 Tle. A. (96,2 %ig.) lösen 0,391 g.

Der durch Oxydation des Rhodeïts mit Br in alkal. Lsg. oder auch HNO_3 erhaltene Zuckersirup lieferte mit Methylphenylhydrazin erst nach Zusatz von Essigsäure eine Ausscheidung, die von den Vff. als Methylphenylosazon einer Ketose angesprochen wird, das jedoch nicht in festen Zustand übergeführt werden konnte.

Unter dem Einfluſs des Ätzalkalis in starker Verdünnung wird Rhodeose nur sehr wenig verändert. Das Drehungsvermögen sinkt nach 9 Tagen auf +53,5°.

Die Reduktion der *r-Rhodeose* wurde in sd. Lsg. mit Na-Amalgam durchgeführt. Der erhaltene kristallinische *r-Rhodeït* (*r-Fucit*), $C_6H_{14}O_5$, bildet weiſse Täfelchen vom F. 168°; destilliert unzers.; l. in W., wl. in A.; reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht. Der höhere F. gegen Rhodeït weist auf eine wirkliche racemische Verb. hin. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 333—39. April. Prag. Versuchsstat. f. Zuckerindustrie.) HÖNIGSBERGER.

F. Strohmer und **O. Fallada**, *Über die Einwirkung von Chlorammonium auf wässerige Saccharoselösung.* Vorläufige Mitteilung. Auf Veranlassung von GRÖGER, der beim Erhitzen von *Rohrzucker*lsgg. mit NH_4Cl eine heftige bis zur B. einer schwarzbraunen, breiigen M. gehende Rk. beobachtete, haben Vff. wss. Lsgg. von Saccharose und NH_4Cl im Verhältnis 3 : 1, bezw. 1 : 1 in verschiedener Weise erhitzt und gefunden, daſs eine mehr oder weniger starke Verminderung der Polarisation, Färbung der Fl. und Reaktionsfähigkeit gegen FEHLINGsche Lsg. eintrat. Da die Fll. mit Ausnahme der auf 115° erhitzten, schwach sauer reagierenden neutral blieben, und ferner bei Umrechnung der invertierten Lsg. mittels der CLERGETschen Formel sich fast die gesamte ursprüngliche Saccharose ergab, ist anzunehmen, daſs die Saccharose in Invertzucker umgewandelt wird. Wahrscheinlich ist die Wrkg. durch den Zerfall des NH_4Cl auch in wss. Lsg. in NH_3 und HCl zu erklären. (Österr.-ung. Z. f. Zuck.-Ind. u. Landw. **35**. 168—71. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Vereins f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

G. Blanc, *Synthese der β,β-Dimethyl- und β,β,ε-Trimethylpimelinsäure.* Behandelt man das durch Reduktion von β,β-Dimethylglutarsäureanhydrid mittels Na und A. entstehende *3,3-Dimethylvalerolakton* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 898; C. **1905**. II. 755) mit PBr_5 u. das entstehende Bromid der δ-Bromsäure mit absol. A., so erhält man den *δ-Brom-β,β-dimethylvaleriansäureäthylester*, $BrCH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, bewegliche Fl. von durchdringendem Geruch, Kp_{10}. 119°. *δ-Brom-β,β-dimethylvaleriansäure*, Prismen aus PAe., F. 58°. Durch Kondensation des erwähnten Bromesters mit Natriummalonester im Rohr bei 100° entsteht der *Tricarbonsäureester*, $(COOC_2H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, Kp_7. 180°, welcher bei der Verseifung mittels alkoh. Kalilauge ein fl. Di- u. Tricarbonsäuregemisch liefert, beim Erhitzen mit HCl aber unter CO_2-Verlust glatt in die *β,β-Dimethylpimelinsäure*, $COOH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot COOH$, Nadeln, F. 104°, übergeht. — Wird die erwähnte Kondensation mit Natriummethylmalonester ausgeführt, so entsteht der *Tricarbonsäureester* $(COOC_2H_5)_2(CH_3)C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, Kp_7. 180—182°, der bei der Verseifung die korrespondierende *Säure* $(COOH)_2(CH_3)C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot COOH$, F. 163°, wl. in W., liefert, die ihrerseits beim Erhitzen auf 180° unter CO_2-Verlust in die *β,β,ε-Trimethylpimelinsäure*, $CH_3\cdot CH(COOH)CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot COOH$, F. 55—56°, swl. in W., leichter in verd. Ameisensäure, übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 996—99. [30/4.*].) DÜSTERB.

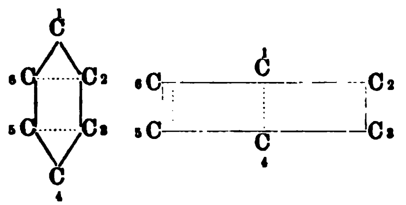
J. J. R. Macleod und **H. D. Haskins**, *Beitrag zu unserer Kenntnis über den Chemismus der Carbamate.* Lsgg. von Ammoniumcarbamat in W. werden rasch zers., bis ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen Carbamat-CO_2 und Gesamt-CO_2 einerseits und zwischen Carbamat-NH_3 u. Gesamt-NH_3 andererseits hergestellt ist. Lsgg. von Ammoniumcarbonat [Sesquicarbonat, $(NH_4)_2CO_3 + 2NH_4HCO_3$] enthalten entsprechend weniger Carbamat als die obigen infolge des Gehaltes derselben an NH_4HCO_3. Beim Stehen für einige Zeit in gut verschlossenen Flaschen nimmt der Gehalt der Lsgg. an Carbamat nicht ab. Zusatz von NH_3 zu Ammoniumcarbamat- oder -carbonatlsgg. steigert den Gehalt an Carbamat. Zusatz von geringen Mengen von Natriumcarbonat zu Lsgg. von saurem Carbonat steigert ihren Carbamatgehalt. Zusatz von einem Überschuſs von Carbonat erniedrigt hingegen das Verhältnis von Carbamat-CO_2 zur Gesamt-CO_2. Zusatz von Natriumcarbonat zu Fll., die wie Urin Ammoniumsalze enthalten, veranlaſst die B. von Carbamat in verhältnismäſsig groſsen Mengen. Daher enthalten abgestandener, ammoniakal. Harn wie Harn nach Einnahme von Citraten Carbamate. Eine Lösung von Ammoniumcarbamat in eiskaltem W. erniedrigt den Gefrierpunkt des W. in geringerem Grade als dieselbe Lsg., nachdem sie einige Minuten bei Zimmer- oder Körpertemperatur gestanden hat. Dies kann auf den Übergang von Carbamat (zwei Ionen) in Ammoniumcarbonat (drei Ionen) zurückgeführt werden. (Journ. of Biol. Chem. **1**. 319—34. März. 1906. 20/12. 1905. Cleveland, Ohio. Physiolog. Lab. Western. Reserve-Univ.) Rona.

E. Billows, *Kristallographische Untersuchung der Verbindungen Bromdinitromesitylen, 2(β)-Nitro-, 2(β)-Chlor- und 2(β)-Bromnaphtalin. Bromdinitromesitylen*, $C_6Br(NO_2)_2(CH_3)_3$. Aus Bzl., Ä. u. A. + Ä. Monokline Tafeln, 1,2054 : 1 : 1,2161, β = 61° 12′ 34″. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}. Optisch negativ. — *2(β)-Nitronaphtalin.* Aus A. und Ä. vielleicht rhombische Nadeln bis Tafeln, 0,891 : 1 : ?. Genau übereinstimmende optische Eigenschaften (vergl. das Original) zeigten das Chlor- und das Bromnaphtalin. (Rivista di miner. e cristall. ital. **30**. 56—68. Padua; Z. f. Kristall. **42**. 77—78. 24/4. Ref. Zambonini.) Etzold.

Edward Charles Cyril Baly und **Alfred Walter Stewart**, *Die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. II. Teil. Die α-Diketone und Chinone.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 1232.) Es werden die Absorptionsspektren folgender Körper untersucht: *Diacetyl*, *Diacetyldioxim*, *Acenaphtenchinon*, *Phenanthrachinon*, *Benzil*, *Chinon*, *Toluchinon*, *p-Xylochinon*, *Thymochinon*, *α-Naphtochinon* und *Anthrachinon*. Die Vff. sprechen schlieſslich noch die Ansicht aus, daſs Verschiedenheiten in der Farbe nicht als Beweis für eine fundamentale Verschiedenheit der Konstitution angesehen werden können. Bemerkenswert ist, daſs die Wellenlänge des durch die „*Isorropesis*" absorbierten Lichts ungefähr die gleiche ist, wie sie von einfacheren fluoreszierenden Substanzen ausgesandt wird, so daſs vielleicht zwischen Fluoreszenz und Isorropesis ein Zusammenhang besteht. (J. Chem. Soc. London **89**. 502—14. März. London. Univ. College. Spektroskop. Lab.) Posner.

Edward Charles Cyril Baly, Walter Henry Edwards und **Alfred Walter Stewart**, *Die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. III. Teil. Ditroaniline und Nitrophenole.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 1232.) Es werden die Absorptionsspektren folgender Körper untersucht: *m-* und *p-Nitroanilin*, *o-* und *p-Nitroanisol, o-, m-* und *p-Nitrophenol, p-Nitrosophenol* u. *Nitrosobenzol.* Um die bei m-Nitroanilin u. m-Nitrophenol beobachteten Phänomene zu erklären, muſs man die vorübergehende Existenz einer metachinoiden Bindung annehmen. Zum Schluſs entwickeln die Vff. eine Theorie zur Er-

klärung der physikalischen Eigenschaften des *Benzols*. Sie nehmen an, dafs der Ring elastisch ist u. zwischen den beiden nebenstehend gezeichneten Lagen Vibrationen erleidet. Bei einer Phase dieser Veränderung ist die metachinoide Bindung möglich. Auch manche Rkk. des Bzl. glauben die Vff. durch diese Theorie besser erklären zu können, so die B. des p-Nitrosophenols aus Phenol u. salpetriger S. und die B. von p-Dichlorbenzol bei der Chlorierung des Bzl. (J. Chem. Soc. London **89**. 514—30. März. London. Univ. College. Spektroskop. Lab.) POSNER.



F. M. Jaeger, *Über einige Derivate der Phenylcarbaminsäure.* Die Verbb. wurden zum gröfsten Teil von VAN ROMBURGH (Utrecht) dargestellt. *Phenylcarbaminsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O(CH_3)$, F. 47°. Aus A. langgestreckte, rechteckige Blättchen mit der Basis. Rhombisch (bipyramidal), a : b = 1,5952 : 1. Basale und makropinakoidale Spaltbarkeit. D^{19}. 1,251. — *Methylphenylcarbaminsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot O(CH_3)$. F. 44°. Rhombisch aus A., 0,8406 : 1 : 0,3320. Brachypinakoidale Spaltbarkeit. D^{19}. 1,296. — *1,4-Nitromethylphenylcarbaminsäuremethylester*, $C_6H_4 \cdot (NO_2)^4 \cdot N^1 \cdot (C_6H_5) \cdot CO \cdot (CH_3)$. F. 108°. Aus A. oder Bzl. Nadeln oder dicke Platten, monoklin (prismatisch), a : b = 0,664 : 1, β = 70° 58′. Sehr vollkommene basale Spaltbarkeit. D^{14}. 1,522. — *1,2,4-Dinitromethylphenylcarbaminsäuremethylester*, $C_6H_3 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(CH_3) \cdot CO \cdot O(CH_3)$. F. 98°. Aus Xylol kleine, dicke Blättchen oder Täfelchen, monoklin (prismatisch), 0,7597 : 1 : 1,0875, β = 88° 43′ 20″. Spaltbar nach ($\bar{1}$11). D^{14}. 1,506. — *1,2,4,6-Trinitromethylphenylcarbaminsäuremethylester*, $C_6H_2 \cdot (NO_2)^6 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(CH_3)CO \cdot O \cdot (CH_3)$. F. 118°. Dimorph. α-Modifikation, gewöhnlich aus den meisten Lösungsmitteln entstehend. Monoklin (prismatisch), 0,5758 : 1 : 0,8382, β = 75° 41′. D^{19}. 1,612. — β-Modifikation bisweilen aus A. in Gestalt langer Nadeln, rhombisch (bipyramidal), a : b = 0,6596 : 1. Vollkommene basale Spaltbarkeit. D^{19}. 1,601. — *1,2,4-Dinitromethylphenylcarbaminsäureäthylester*, $C_6H_3 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot O(C_2H_5)$. F. 112°. Aus Bzl. + Lg. monoklin (prismatisch), 0,6525 : 1 : 0,7035, β = 69° 59′. Sehr vollkommene, basale Spaltbarkeit. D^{19}. 1,461. — *1,2,4,6-Trinitromethylphenylcarbaminsäureäthylester*, $C_6H_2 \cdot (NO_2)^6 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(CH_3) \cdot CO \cdot O(C_2H_5)$. F. 65°. Aus Bzl. + Lg. Platten, monoklin-prismatisch, 0,9759 : 1 : 0,3929, β = 67° 7′. D^{14}. 1,471. — *1,2,4,6-Trinitrophenylmethylnitramin*, $C_6H_2 \cdot (NO_2)^6 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(CH_3)(NO_2)$. F. 127°. Aus Bzl. + Aceton Nadeln, monoklin (prismatisch) 2,7823 : 1 : 3,5242, β = 75° 31′ 30″. D^{19}. 1,57. (Z. f. Kristall. **42**. 25—33. 24/4. ZAANDAM.) ETZOLD.

E. Holdermann, *Über den Einflufs von katalytisch wirkenden Zusätzen bei der Substitution aromatischer Kerne.* In neuerer Zeit ist mehrfach beobachtet worden, dafs scheinbar indifferente Zusätze den Verlauf organischer Rkk. erheblich beeinflussen können; hierher gehören die Wrkg. der Borsäure bei der Darst. von Polyoxyanthrachinonen (vergl. MEYER-JACOBSON, Lehrbuch II. 2. 569), die des Hg bei der Oxydation des Naphtalins zur Phtalsäure (DRP. 91202). Bei der *Sulfierung des Anthrachinons* u. seiner Derivate in Ggw. von Hg u. Hg-Salzen entstehen vorzugsweise α-Sulfosäuren (ILJINSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4194; C. **1904**. I. 290; R. SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 66; C. **1904**. I. 665; DRP. 149801. 157123; C. **1904**. I. 1043; **1905**. I. 57). Ein ähnlicher Einflufs auf die Stellung der Sulfogruppen übt die Borsäure bei der Sulfierung der 1,4-Aminoxyanthrachinone (DRP. 161035; C. **1905**. II. 283) aus. Um festzustellen, ob die Wirkung des Hg

auf die Sulfierung der Anthrachinonderivate beschränkt ist oder auch auf andere Ringsysteme und andere Substitutionen übertragen werden kann, hat der Vf. die Sulfierung von Toluol, Benzoesäure, Anilin und α-Naphtol, die Nitrierung von Toluol, Nitrobenzol, Anthrachinon und β-Methylanthrachinon bei Ggw. von Hg u. Hg-Salzen untersucht, sowie den Einfluſs anderer Metalle auf diese Rkk. geprüft.

Bei der *Sulfierung des Toluols* nach dem üblichen Verf. entsteht vorwiegend die p-Verb. neben geringeren Mengen der o-Verb. Das gleiche Ergebnis zeigt die Sulfierung in Ggw. von $Hg_2(SO_4)_2$. Das aus 180 g Toluol, 340 g H_2SO_4 von 8% Anhydridgehalt und 15 g $Hg_2(SO_4)_2$ erhaltene Gemisch von Sulfosäuren gab bei der Chloricrung mit PCl_5 u. nachfolgendem Ausfrieren der p-Verb. 69% p-Sulfochlorid und 31% o-Sulfochlorid. — Bei der *Sulfierung der Benzoesäure* ist gewöhnlich die Menge der p-Verb. gegenüber der m-Verb. sehr gering (vgl. dazu Remsen, Liebigs Ann. **178**. 275); ein Zusatz von Metallsalzen beeinfluſst die Rkk. in keiner Weise. Die Sulfosäuren, die aus 150 g Benzoesäure, 250 g H_2SO_4 von 20% Anhydridgehalt u. 15 g $Hg_2(SO_4)_2$ bei 5 Stdn. Erhitzen auf 210° dargestellt wurden, gaben nach dem Verschmelzen ihrer Na-Salze mit NaOH ein Gemisch von Oxybenzoesäuren, dessen Gehalt an p-Säure 12% betrug. Bei Verwendung von $CuSO_4$, $CdSO_4$, Cerisulfat, Ammoniumvanadinat und Molybdänsäure an Stelle des Hg-Salzes wurden 10% der p-Verb. erhalten. — Bei der *Sulfierung des Anilins* begünstigt ein Hg-Zusatz die Oxydationswirkung. Bei der für die Darst. der Sulfanilsäure üblichen Temperatur (180°) tritt in Ggw. von Hg oder $HgSO_4$ eine sehr heftige Zers. ein; eine Beschleunigung der Sulfierung findet nicht statt. In dem Reaktionsgemisch sind nach 2-stdg. Einw. noch reichliche Mengen Anilin enthalten, daneben bildet sich beim Verd. mit W. ein schwarzbrauner, in S. und Alkalien unl. Nd. — Die gleiche Oxydationswrkg. hat ein Hg-Zusatz nach vollzogener Sulfierung. — Beim Erhitzen von 50 g Anilin, 3 g $HgSO_4$ u. 170 g H_2SO_4 auf 125—130° machte sich bereits bei dieser Temperatur die Oxydation bemerkbar; nach $7\frac{1}{2}$-stdg. Erhitzen konnten noch 64% Anilin wiedergewonnen u. geringe Mengen Benzidin u. Harze isoliert werden. — Reduziertes Ni und Cu sind ohne Einfluſs auf die Sulfanilsäureschmelze. — Einen stellungsverändernden Einfluſs übt das Hg auch in der Naphtalinreihe nicht aus. Die *Sulfierung des α-Naphtols* (50 g α-Naphtol, 10 g $Hg_2(SO_4)_2$ u. 50 g H_2SO_4) gaben 56,7 g α-Naphtolsulfosäure, als K-Salz gewonnen; die Rk. verläuft in der gleichen Weise und mit gleichem quantitativen Ergebnis wie die von Friedländer und Taussig (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1456) ausgeführte Synthese dieser Sulfosäure

Bei der *Nitrierung des Toluols* entstehen als Hauptprodd. o- und p-Mononitroverb., deren Mengenverhältnis von den Arbeitsbedingungen abhängig aber unter gleichen Bedingungen sehr konstant ist. Beim Eintragen von Toluol in Salpeterschwefelsäure bei 5—10° enthielt das Nitrotoluol 59—60% o-Verb.; die gleiche Ausbeute wurde bei Zugabe von reduziertem Cu, $Cu(NO_3)_2$, Hg, $HgNO_3$, $HgSO_4$, reduziertem Ni, Kobaltnitrat u. vanadinsaurem NH_3 erhalten. — Auch bei der Nitrierung des Toluols durch Eintropfen in rauch. HNO_3 (D. 1,52) bei 0° konnte kein erheblicher Einfluſs der Zusätze ($Hg(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, Kobaltnitrat, $NiSO_4$, $Pb(NO_3)_2$ + $Zn(NO_3)_2$, $CdSO_4$, $MnSO_4$, $Bi_2(NO_3)_3$, Urannitrat, wolframsaures Na, vanadinsaures NH_3, Cerisulfat, Borsäure) beobachtet werden. — Für die *Nitrierung des Nitrobenzols* ist ein Zusatz von $Hg(NO_3)_2$ ohne Bedeutung. — Schlieſslich hat der Vf. den Einfluſs des Hg bei der *Nitrierung von Anthrachinonderivaten* untersucht. Durch Kochen von Anthrachinon mit HNO_3 (1,4) nach der Vorschrift von Böttger und Petersen (Liebigs Ann. **166**. 147. Berlin, Dissert. Berlin 1899; Möller, Z. f. Elektroch. **7**. 797; C. **1901**. II. 640) konnten keine nitrierten Prodd. erhalten werden. Bei der Wiederholung des Vers. in Ggw. von $HgNO_3$ konnte aus dem Reaktionsprod. neben unverändertem Anthrachinon durch sd. Eg. ein undeutlich kristallinischer Körper erhalten werden, der nur Spuren von N enthielt u. nach vorherigem

Sintern bei ca. 285° zur Hälfte schmilzt, sich im übrigen aber bis 320° nicht veränderte. — Eine ähnliche Erscheinung zeigte das *β-Methylanthrachinon*, welches beim Kochen mit HNO_3 (D. 1,4) nur sehr geringe Mengen unreiner Nitroverbb. lieferte. Bei der Wiederholung des Vers. in Ggw. von $Hg(NO_3)_2$ gab das Reaktionsprod. beim Kristallisieren aus Eg. eine flockige M., aus der durch Umkristallisieren ein N-haltiger, bei 264° schm. Körper von den Rkk. des *1-Nitro-2-methylanthrachinons* (Römer, Link, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 696) isoliert wurde. Die Mutterlauge dieser Verb. enthielt noch weitere Prodd., welche unscharf u. sehr tief unter Zers. schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1250—58. 24/4. [17/3.] Karlsruhe. Inst. f. phys. Chem. der techn. Hochschule.) Schmidt.

Frederick Daniel Chattaway, *Die Einwirkung des Lichts auf Benzaldehydphenylhydrazon.* (J. Chem. Soc. London **89**. 462—67. März. St. Bartholomews Hospital. Chem. Lab. — C. **1906**. I. 1244.) Posner.

F. M. Jaeger, *Ein Beitrag zur Kenntnis der isomorphen Vertretung der vier Halogene in Kohlenstoffverbindungen. p-Chlorbenzoesäuremethylester*, Habitus nach Lösungsmittel und Temperatur sehr variabel, monoklin, 1,8626 : 1 : 3,4260, β = 64° 11′, D^{20}. 1,382, F. 44°. — *p-Jodbenzoesäuremethylester*, Habitus weniger veränderlich als beim Chlorderivat, rhombisch (bipyramidal) 1,4144 : 1 : 0,8187, brachypinakoidale Spaltbarkeit, D^{20}. 2,020, F. 114°. — *p-Brombenzoesäuremethylester*, stets nach dem Makropinakoid abgeplattet und nach c gestreckt, rhombisch, 1,3967 : 1 : 0,8402, undeutliche brachypinakoidale Spaltbarkeit, D^{20}. 1,689, F. 79,5°. — Namentlich durch die Prüfung der Mischkristalle wird Vf. zu der Überzeugung geführt, daſs der Cl-Ester noch eine labilere rhombische, der Br- und J-Ester noch eine labilere monokline Form besitzen. Es liegen also 3 Halogenderivate vor, deren FF. ganz regelmäſsig mit steigendem Atomgewichte um 35,5° steigen, deren Kristallformen aber augenscheinlich einer isodimorphen Reihe angehören. — Von den vier halogenierten Benzoesäuren ist die p-Chlorbenzoesäure von Fels gemessen (Z. f. Kristall. **32**. 389; C. **1900**. I. 953). — *p-Fluorbenzoesäure*, F. 182°, ist monoklin (1,192 : 1 : 3,183, β = 78° 16′). Dünne Tafeln. — *Brombenzoesäure*, F. 252°, mangelhafte monokline Kristalle aus Bzl. + Äthylacetat. Die p-Jodbenzoesäure konnte geringer Löslichkeit wegen nicht in geeigneter Form erhalten werden. (Z. f. Kristall. **42**. 16—24. 24/4. Zaandam.) Etzold.

E. Duse, *Kristallographische Untersuchung der Verbindungen Methyl-p-nitrobenzoat und Methyl-p-brombenzoat. Methyl-p-nitrobenzoat*, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot COOCH_3$, kristallisiert aus Ä. monoklin (prismatisch) in gestreckten, manchmal tafeligen Formen, 0,3975 : 1 : 0,5905, β = 72° 27′ 48″. Deutliche Spaltbarkeit nach {001}, weniger deutliche nach {010}, optisch negativ. — *Methyl-p-brombenzoat*, $C_6H_4 \cdot Br \cdot COOCH_3$, kristallisiert aus Ä. monoklin (prismatisch) in Tafeln oder Nadeln, 0,7303 : 1 : 0,8378, β = 73° 45′ 22″. Nach {001} und {010} ziemlich gut spaltbar. Optisch negativ. Farblos, an der Luft weiſs werdend [Groth und Jaeger (s. vorst. Ref.) vermuten, daſs die Verfasserin gar nicht das Benzoat, sondern eine Verb. desselben mit Kristalläther gemessen hat]. (Rivista di miner. e cristall. ital. **30**. 49—55. Padua; Z. f. Kristall. **42**. 76—77. 24/4. Ref. Zambonini.) Etzold.

P. Franco, *Kristallform des Benzylanthranils.* Die untersuchte Verb. (Formel nebenstehend) wurde von G. Kernot u. E. Petrone durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf die Benzylanthranilsäure in Toluollsg. dargestellt. F. 153,5—154°. Monokline, zu Büscheln vereinigte Säulen, 1,2695 : 1 : 1,0337, β = 57° 29′. (Rendic. dell' Accad.

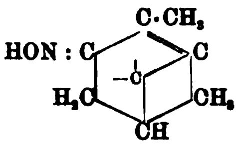
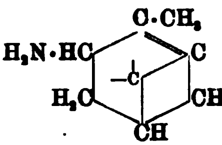
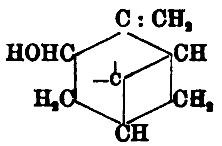
$$C_6H_4{<}\begin{matrix} N-CH_2-C_6H_5 \\ | \\ CO \end{matrix}$$

delle Scienze fis. e matem. Napoli [3] **10**. 362—65.; Z. f. Kristall. **42**. 70. 24/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 78. Abhandlung. *Beobachtungen aus der Pinenreihe.* Kocht man Pinennitrosochlorid in Eg.-Lsg. mit Na-Acetat, so bildet sich zum Teil *i-Pinen.* Das durch Umsetzung mit alkoh. Alkali aus dem Nitrosochlorid entstehende *Nitrosopinen,* $C_{10}H_{15}NO$, ist als Oxim zu betrachten, zu dem das entsprechende Keton indessen noch nicht bekannt ist. Die vorliegende Unters. bringt nun zur Beantwortung der beiden Fragen: 1. Welches das dem Nitrosopinen entsprechende Keton ist? und 2. was das *Pinocarvon,* das aus dem Nitrosopinen über das Pinylamin darstellbare Keton $C_{10}H_{14}O$ vorstellt? geeignetes neues Material.

I. Über Pinocarveol und Pinocarvon, mitbearbeitet von **Fr. Jäger.** Zur Darst. von *Pinocarveol* suspendiert man 10 g Pinylamin in etwas W., versetzt mit einer Mischung von 4 ccm Eg. und 50 ccm W. und fügt zur klaren Fl. eine Lsg. von 8 g $NaNO_2$ in 80 ccm W., sowie einige ccm verd. Essigsäure; die schon in der Kälte eintretende Rk. wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet und das Pinocarveol mit Wasserdampf übergetrieben. Zur Zers. mit übergegangenen Salpetrigsäureesters schüttelt man das Destillat mit NaOH und treibt den A. aus alkal. Fl. mit Wasserdampf ab; um etwa noch vorhandenes Pinylamin zu entfernen, schüttelt man das Pinocarveol mit Oxalsäurelsg., zieht mit Ä. aus und fraktioniert nach Entfernung des Ä. im Vakuum. Ein so dargestelltes Präparat ist ganz farblos, hat Kp_{12}. 100—102° und zeigt D^{18}. 0,980, $n_D{}^{18}$ = 1,4988, *M* = 45,52, während sich für einen A. $C_{10}H_{16}O$ $|\!\overline{\ }$ *M* zu 45,05 berechnet. Beim Übergange vom Pinylamin zu Pinocarveol findet also k e i n e Ringsprengung statt. Mit Carbanil liefert Pinocarveol als Hauptprod. einen gut krist. Körper, F. 82—84°, in kleiner Menge eine bei 95° schm. Verb. Beim Erhitzen mit Bisulfat auf 200°, sowie beim Kochen mit wss. H_2SO_4 (1 : 2) oder einer Lsg. von etwas kons. H_2SO_4 in Eg. entsteht aus Pinocarveol neben reichlichen Mengen Harz wohl Cymol, aber kein Pinol; bei der Oxydation mit verd. $KMnO_4$-Lsg. bildet sich nur sehr wenig einer glykolartigen Substanz und eine S. $C_9H_{14}O_4$. Die Überführung des A. in das Keton *Pinocarvon* erfolgte unter den früher (LIEBIGs Ann. **277**. 150) angegebenen Bedingungen; die Ausbeute ist jedoch nur mangelhaft. Das rohe Pinocarvon wurde in methylalkoh. Lsg. ins Semicarbazon, F. 204°, umgewandelt und aus diesem mittels H_2SO_4 regeneriert; es hatte dann Kp_{12}. 95° und zeigte D^{20}. 0,984, $n_D{}^{20}$ = 1,5050, *M* = 45,21 (ber. für ein Keton $C_{10}H_{14}O$ $|\!\overline{\ }$ *M* = 43,72), woraus zu schliefsen ist, dafs das Pinocarvon die Enolform eines Ketons mit einer Äthylenbindung ist. — Das gut krist. *Pinocarvonoxim,* F. 98°, gibt bei der Reduktion mit Na und A. eine vom Pinylamin verschiedene, schwach riechende *Base,* Kp_{12}. 87—88°, deren Harnstoff, feine Nädelchen (aus A. und Lg.), F. 99—100°, nur schwer kristallisiert. Bei der Oxydation des Pinocarvons mit 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. erhält man neben Oxalsäure dieselbe S. $C_9H_{14}O_4$, F. 96—97°, Kp_{12}. zwischen 170 und 180°, die auch aus Pinocarveol sich bildet; die S. ist zweibasisch und scheint mit Pinsäure identisch zu sein. Unter letzterer Annahme, und wenn man von der WAGNERschen Pinenformel ausgeht, mufs man dem Nitrosopinen und Pinylamin die Formeln I. und II. zuerteilen (die am Brücken-C-Atom haftenden CH_3-Gruppen sind in diesen wie in allen folgenden Formeln durch zwei Striche angedeutet).

Da Pinocarvonoxim bei der Reduktion nicht Pinylamin, sondern eine damit isomere Base liefert, so mufs beim Ersatz der NH_2- durch die OH-Gruppe mittels HNO_2 Bindungsverschiebung eintreten; findet diese nach der Seitenkette hin statt, so gelangt man zu den Formeln III. und IV. für Pinocarveol und Pinocarvon, aus denen zu erkennen ist, dafs diese Verbb. sich leicht werden zu Pinsäure (Formel V.)

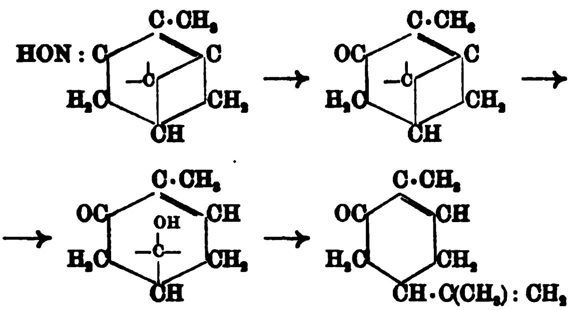
I.  II.  III. 

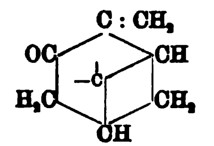
oxydieren lassen. Auch der leichte Übergang von Pinocarveol in Cymol findet bei Annahme dieser Formel seine Erklärung; unerklärt bleibt jedoch, weshalb sich nicht auch im Pinocarvon der Piceanring leicht öffnet unter B. von Carvon.

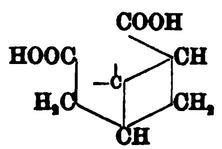
II. **Über das Vorkommen eines Alkohols von den Eigenschaften des Pinocarveols im ätherischen Öl von Eucalyptus Globulus.** Vgl. das Ref. nach Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1905**; C. **1905**. II. 674.

III. **Über Carvopinon, das dem Nitrosopinen entsprechende Keton** $C_{10}H_{14}O$, mitbearbeitet von **Curt Engelbrecht.** Behandelt man Nitrosopinen anstatt mit Mineralsäure wiederholt mit Oxalsäure, so erhält man, allerdings in nur sehr geringer Ausbeute, das dem Nitrosopinen entsprechende Keton, das *Carvopinon*, als dem Pinokampfon sehr ähnlich, aber ganz anders als Carvon riechende Fl., Kp_{12}. 94—96°. Seine Reindarst. ist sehr schwierig, dagegen läfst sich das charakteristische Semicarbazon, glänzende Prismen (aus sd. Methylalkohol), die oberhalb 300° noch nicht geschmolzen sind und sich erst bei noch höherer Temperatur zers., leicht ganz rein erhalten; aus dem Semicarbazon läfst sich jedoch das Keton nicht unverändert regenerieren. Wird Carvopinon mit Hydroxylaminlsg. erwärmt, so kann man aus dem harzigen Rohprod. durch Dest. mit Wasserdampf Nitrosopinen gewinnen. Wird Carvopinon mit Na und A. reduziert und der entstandene A. mit CrO_3 oxydiert, so resultiert Pinokampfon.

Nitrosopinen läfst sich direkt in Carvon überführen, wenn man es in Eg.-Lsg. mit Oxalsäure (6 g auf 2 g Oxim) 1 Stde. lang in schwachem Sd. erhält, oder wenn man eine Eg.-Lsg. von Nitrosopinen mit nicht mehr als 1 Mol. HCl (auf Nitrosopinen berechnet) versetzt und nicht zu lange Zeit kocht. Die Rk. wird durch folgende Formeln veranschaulicht:

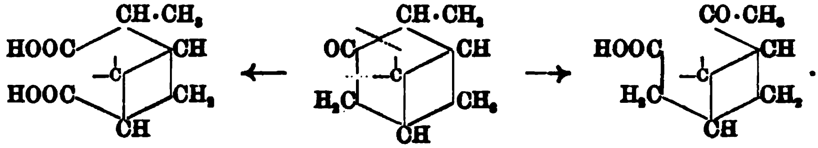


IV. 

V. 

IV. **Über Pinokampfon,** mitbearbeitet von **Curt Engelbrecht.** Das als Hydroverb. des dem Nitrosopinen zu Grunde liegenden Ketons angesprochene (LIEBIGs Ann. **300**. 293; C. **98**. II. 205) *Pinokampfon*, Semicarbazon F. 208°, ist näher daraufhin untersucht worden, ob sein Verhalten mit seiner Konstitutionsformel vereinbar ist. Das Keton wird von Brom leicht angegriffen, wobei ein *Dibrompinokampfon*, $C_{10}H_{14}Br_2O$, Kristalle (aus verd. A.), F. 118—119°, entsteht. Sehr auffallend ist mit Rücksicht auf die angenommene Formel die grofse Beständigkeit des Pinokampfons gegen SS. Die Oxydation des Ketons entweder mittels 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. oder mittels CrO_3 in Eg. (bei Ggw. von etwas verd. H_2SO_4) führt zu denselben Prodd., nämlich zu einer Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ neben einer zwei-

basischen S. $C_{10}H_{16}O_4$; beide SS. lassen sich mittels Bzl., worin die Ketosäure ll., die Dicarbonsäure kaum l. ist, oder dadurch trennen, daſs man die Ketosäure in das Semicarbazon überführt. Die Ketosäure ist identisch mit *α-Pinonsäure*, die Dicarbonsäure ist eine isomere Kampfersäure, F. 186—187°, die sich durch Acetylchlorid bei Ggw. von Chlf. in ein nur wenig Neigung zum Erstarren zeigendes Anhydrid überführen läſst. Die B. der Oxydationsprodd. läſst sich vorläufig einfach interpretieren, wenn man annimmt, daſs die Oxydation zu beiden Seiten der CO-Gruppe im Pinokampfon gleichzeitig einsetzt:

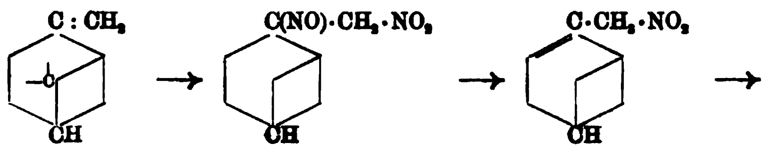


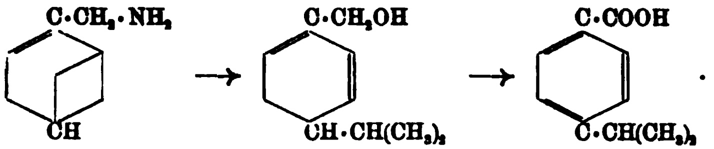
Dicarbonsäure. α-Pinonsäure.

V. **Über Pinylamin.** Die Darst. dieser Verb. läſst sich dadurch sehr vereinfachen, daſs man die bei der Reduktion des Nitrosopinens mit Zink u. Essigsäure entstehenden Laugen etwas eindampft, mit Kalk übersättigt, mit Wasserdampf abbläst, das Destillat mit Ä. ausschüttelt u. den Rückstand der äth. Lsg. im Vakuum destilliert. Die so gewonnene Base hat Kp_{12}. 90°, D^{15}. 0,9440, D^{20}. 0,9400, n_D^{15}. 1,5062, n_D^{20}. 1,5036; der Mol.-Refraktion nach kommt ihr eine Äthylenbindung zu. Bei der Oxydation mittels 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. unter Kühlung liefert Pinylamin andere Oxydationsprodd. wie Pinocarveol, ein weiterer Beweis dafür, daſs beim Übergang von Pinylamin in Pinocarveol eine Bindungsverschiebung eintritt. Als Oxydationsprodd. wurden beobachtet *Carvopinon* und eine *einbasische Säure* der wahrscheinlichsten Formel $C_9H_{14}O_3$, Kristalle (aus sehr verd. Methylalkohol), F. 89°, Kp_{12}. zwischen 160 u. 170°, die weder eine Ketosäure ist, noch sich durch CrO_3 leicht weiter oxydieren läſst. Eine Interpretation ihrer Konstitution behält sich Vf. für später vor.

VI. **Über Aminoterebenten,** mitbearbeitet von **Eduard Isaac.** Die über die Frage, ob die Nitroverb. aus Pinen als wahres Pinenderivat anzusprechen sei (Liebigs Ann. **336.** 7; C. **1904.** II. 1466) begonnene Unters. hat bisher folgendes Ergebnis gehabt. Die Nitroverb. des Pinens wurde in Eg.-Lsg. mit Zink reduziert, die saure Fl. durch Dest. mit Wasserdampf von neutralen Verbb. befreit, eingedampft, mit Kalk übersättigt und mit Wasserdampf behandelt. Die so erhaltene *Base* $C_{10}H_{17}N$, das *Aminoterebenten* Pesci, zeigte folgende Eigenschaften: K_{12}. 95°, D^{19}. 0,9325, n_D^{19}. 1,4960 für die Base aus d-Pinen, und D^{20}. 0,9320, n_D^{20}. 1,4957 für die Verb. aus l-Pinen. Beide Basen lenken, wie mit Hilfe des krist. neutralen Sulfats festgestellt wurde, das Licht in gleichem Sinne (nach links) ab. Die erschöpfende Methylierung der Base liefert eine Verb. $C_{10}H_{15}N(CH_3)_3J$, F. 198°.

Setzt man das Oxalat der Base mit $NaNO_2$ um und oxydiert den entstehenden A. mit CrO_3, so entsteht eine nach Cuminaldehyd riechende Verb. (Semicarbazon F. 201—203°), die durch CrO_3 weiter zu einer mit Wasserdampf flüchtigen Säure vom F. 115°, unzweifelhaft *Cuminsäure*, oxydiert wird. Daraus ist wohl zu schlieſsen, besonders mit Hinblick auf die beim β-Phellandren ermittelten Verhältnisse, daſs im Aminoterebenten die Aminogruppe in der Seitenkette steht, und ferner, daſs die Base sich von einem Methenterpen, wahrscheinlich Nopinen, ableitet:





Danach enthielte Aminoterebenten noch den Piceanring, der zum Hydrocumin-, bezw. Cuminring aufgespalten wird. Dieser Übergang wäre dem von v. BAEYER ermittelten Übergange der Nopinsäure in Dihydrocuminsäure und dieser in Cuminsäure an die Seite zu stellen. (LIEBIGs Ann. **346**. 220—47. 2/5. [14/2.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) HELLE.

A. Haller und **E. Bauer**, *Über das Diphenyl- oder Alkylphenylkampfomethan und -methylen* $C_8H_{14}<{CH\cdot CHRR' \atop CO}$ *und* $C_8H_{14}<{C:CRR' \atop CO}$. In der Absicht, Verbb. vom Typus $C_8H_{14}<{C:CH\cdot C_6H_5 \atop C(OH)R}$ darzustellen und diese zu den tertiären Dibenzyl-, Phenylbenzyl- und Alkylbenzylborneolen zu reduzieren, haben Vff. die Organomagnesiumverbb. in Ggw. von Ä. auf Benzylidenkampfer einwirken lassen. An Stelle der erwarteten Verbb. erhielten Vff. jedoch Diphenyl-, bezw. Alkylphenylkampfomethane gemäſs der Gleichung:

$$C_8H_{14}<{C:CH\cdot C_6H_5 \atop CO} + RMgBr = C_8H_{14}<{C\cdot CH(C_6H_5)R \atop CO\cdot MgBr},$$

$$C_8H_{14}<{C\cdot CH(C_6H_5)R \atop CO\cdot MgBr} + H_2O = C_8H_{14}<{CH\cdot CH(C_6H_5)R \atop CO} + BrMgOH.$$

Die Konstitution dieser Verbb. ergab sich aus der Identität des Einwirkungsprod. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzylidenkampfer mit dem Reduktionsprod. des Diphenylkampfomethylens.

Methylphenylkampfomethan, weiſse Kristalle, F. 70—71°, l. in A., Ä., Bzl., ist indifferent gegen Semicarbazid und h. Ameisensäure, wird in Acetonlsg. durch $KMnO_4$ nicht oxydiert. — *Äthylphenylkampfomethan*, weiſse Kristalle, F. 80°, gleicht im übrigen der vorhergehenden Verb. — *Benzylphenylkampfomethan*, dickes Öl, Kp_{10}. 230°, $[\alpha]_D$ in absol. alkoh. Lsg. = +90° 49′. — *Diphenylkampfomethan*, weiſse Kristalle, F. 106—107°, $[\alpha]_D$ der aus C_6H_5MgBr dargestellten Verb. +62°, der durch Reduktion des Diphenylkampfomethylens gewonnenen +80° 10′, bezw. +40° 29′ (in A.).

Diphenylkampfomethylen, aus Benzophenon u. Natriumkampfer, gelbe Oktaeder aus PAe. + Ä., F. 113,5°, Kp_{15}. gegen 250°, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = +287°. Die gleiche Verb. entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Diphenylkampfocarbinols aus Benzophenon und der Mg-Verb. des Monobromkampfers nach MALMGREN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2632; C. **1903**. II. 623), ebenso beim Erhitzen des Diphenylkampfocarbinols mit wasserfreier Ameisen- oder Brenztraubensäure auf 100°. Das Hauptprod. der letzteren Rk. ist ein mit dem Diphenylkampfocarbinol isomerer *Körper* $C_{23}H_{26}O_2$ vom F. 200°, l. in sd. alkoh. Kalilauge, bildet ein in Alkalilaugen unl., in reinem W. l. K-Salz, dessen Lsg. auf Zusatz einer S. den Körper vom F. 200°, in dem anscheinend ein Lakton vorliegt, regeneriert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 971—76. [30/4.*].) DÜSTERBEHN.

L. H. Cone u. **C. P. Long**, *Monohalogenderivate des Triphenylcarbinolchlorids.*

Bei Verss., *p-Bromtriphenylcarbinolchlorid* analog wie die p-Chlorverb. (vgl. GOMBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1633; C. **1904**. I. 1649) aus p-Brombenzophenondichlorid u. Bzl. zu erhalten, gelangten Vff. zu vollkommen unerwarteten Resultaten. Es stellte sich heraus, dafs diese durch eine anormale Rk. zwischen PCl_5 und p-Brombenzophenon veranlafst wurden.

p-Bromtriphenylcarbinolchlorid, $(BrC_6H_4)(C_6H_5)_2CCl$, wurde dargestellt aus p-Brombenzol und Benzophenondichlorid nach der FRIEDEL-CRAFTSchen Rk., sowie nach der GRIGNARDschen Rk. aus p-Brombenzoesäuremethylester und der Mg-Verb. des Brombenzols, sowie aus p-Brombenzophenon u. der Mg-Verb. des Brombenzols. Die Verb. bildet prismatische Kristalle, die bei den verschiedenen Darstst. F. 111°, 113,5° u. 114° zeigten. Dafs die verschiedenen Prodd. identisch sind, wurde durch Darst. einer Reihe von Derivaten nachgewiesen. — *p-Bromtriphenylcarbinol*, $(BrC_6H_4)(C_6H_5)_2COH$, entsteht, wenn das Chlorid unter gelindem Erwärmen in einem Gemisch aus Eg. und H_2SO_4 (3 : 1) gel. wird. Öl, das erst nach langem Stehen kristallisiert. F. 74°. — *p-Bromtriphenylmethylperoxyd*, $[(BrC_6H_4)(C_6H_5)_2CO]_2$, wird erhalten, wenn eine Lsg. des Chlorids in Bzl. mit einer Na_2O_2-Lsg. geschüttelt wird. F. 171,5—173,5°, wl. in Å. u. PAe. — *p-Bromtriphenylmethylamin*, $(BrC_6H_4)(C_6H_5)_2CNH_2$, entsteht, wenn trocknes NH_3 in eine Bzl.-Lsg. des Chlorids eingeleitet wird. F. 108,5—109° (aus PAe.). Analog wird *p-Bromtriphenylmethylanilin*, $(BrC_6H_4)(C_6H_5)_2CNHC_6H_5$, erhalten. F. 148° (aus PAe.).

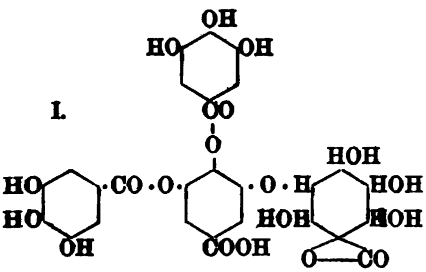
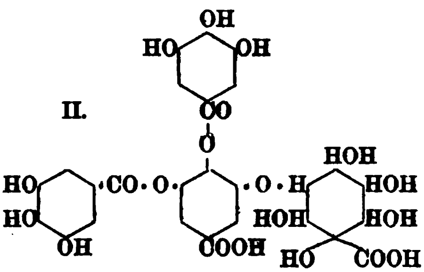
p-Brombenzophenon, kann leichter und billiger als aus p-Brombenzoylchlorid u. Bzl. mittels der FRIEDEL-CRAFTSchen Rk. (SCHAFFER, LIEBIGs Ann. **264**. 152) aus Brombenzol und Benzoylchlorid erhalten werden. F. 81,5—82°, sl. in Bzl. und Å., wl. in PAe. und A. Wirkt PCl_5 auf p-Brombenzophenon ein, so wird nicht, wie zu erwarten wäre, glatt p-Brombenzophenondichlorid gebildet, sondern aufser dem O-Atom wird auch das Bromatom teilweise durch Chlor ersetzt, und zwar in einem Umfange, der von der Dauer des Erhitzens und der Gröfse des PCl_5-Überschusses abhängig ist. Zu einem vollständigen Ersatze des Br-Atoms würde sehr langes Erhitzen und ein sehr grofser Überschufs an PCl_5 erforderlich sein. Der Ersatz von Br im Benzolring durch Einw. von PCl_5 ist eine sehr aufsergewöhnliche Erscheinung. Einige ähnliche Beobachtungen sind zwar schon in der Literatur beschrieben worden, keine derselben ist aber dem vorliegenden Falle vollkommen analog.

m-Bromtriphenylcarbinolchlorid wurde aus m-Brombenzoesäureäthylester mittels der GRIGNARDschen Rk. erhalten. F. 67°. *m-Brombenzoesäureäthylester* wurde aus m-Aminobenzoesäure dargestellt, die durch die SANDMEYERsche Rk. in die m-Bromsäure übergeführt und dann in absol. alkoh. Lsg. mittels HCl verestert wurde. Kp. 261,2°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 518—24. April.) ALEXANDER.

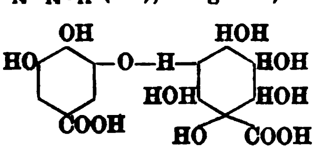
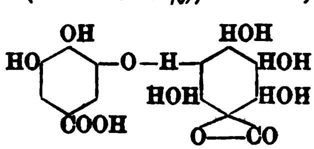
Robert Howson Pickard und **William Oswald Littlebury**, *Studien über optisch-aktive Carbimide. III. Die Spaltung des α-Phenyl-α'-4-hydroxyphenyläthans mit Hilfe von l-Menthylcarbimid.* Mit Hilfe von l-Menthylcarbimid kann man racemische Hydroxylverbb. in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen. Man kann die Hydroxylverbb. entweder durch direkte Vereinigung mit l-Menthylcarbimid oder durch Überführung in einen Ester der Chlorkohlensäure (mit Phosgen) und nachträgliche Umsetzung dieses Esters mit l-Menthylamin in *l-Menthylcarbamate* umwandeln, diese durch fraktionierte Kristallisation spalten und dann mit alkoh. Natronlauge wieder verseifen. — *d-α-Phenyl-α'-4-hydroxyphenyläthan-l-menthylcarbamat*, $C_{10}H_{19}NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. Das α-Phenyl-α'-4-hydroxyphenyläthan wurde aus Styrol und Phenol erhalten u. durch Dest. im Vakuum gereinigt. Kp_{30}. 200°. F. 58°. 7 g dieser racemischen Verb. wurden mit 6,4 g l-Menthylcarbimid 24 Stdn. auf 100° u. 10 Stdn. auf 130° erhitzt. Farblose Kristalle aus PAe.

F. 109°. Nach zweimaligem Umkristallisieren prismatische Nadeln. F. 117°, $[\alpha]_D$ = —41,8° (1,0060 g in 20 ccm Chlf.); sll. in Ä., Bzl. und Chlf. Liefert beim Kochen mit alkoh. NaOH *d-α-Phenyl-α'-4-hydroxyphenyläthan*. Fedrige Kristalle oder prismatische Nadeln aus PAe. F. 64°. $[\alpha]_D$ = +7,78° (0,9897 g in 20 ccm Bzl.) oder +6,54 (1,1162 g in 20 ccm Chlf.). — *Benzoylverb.* Farblose Nadeln aus PAe. F. 80°. $[\alpha]_D$ = +3,47° (0,5763 g in 20 ccm Chlf.). Aus den Mutterlaugen konnte das *l-α-Phenyl-α'-4-hydroxyphenyläthan* nicht ganz rein erhalten werden. Kristalle aus PAe. F. 58°. $[\alpha]_D$ = —2,24° (1,1130 g in 20 ccm Chlf.). (Proceedings Chem. Soc. **22**. 71—72. 9/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 467—70. März. Blackburn. Municipal Technical School.) POSNER.

H. Thoms, *Zur Gerbstoffforschung*. II. Mitteilung. *Über das Eutannin*. (Vgl. S. 291.) Vf. hat das von VOGTENBERGER u. FOEHR in Feuerbach in den Handel gebrachte milchzuckerfreie Eutannin untersucht und festgestellt, dafs dasselbe mit der *Chebulinsäure* identisch ist. Kleine, farblose Nadeln aus W., zers. sich bei 234°, ohne zu schm., ll. in h. W., A., Aceton, Essigester, Amylalkohol, swl. in Chlf., PAe., k. W., Ä., $[\alpha]_D^{15}$ = +61,7°, steigend innerhalb 5 Tagen bis zum konstant bleibenden Wert +66,9° (in absol. A., p = 1,5151), reagiert sauer gegen Lakmus, enthält 1 Mol. Kristallwasser, wird bei 110° wasserfrei. Da beim Erhitzen mit W. eine teilweise Wasseraufnahme stattfindet, so ist es zweckmäfsig, zum Zwecke des Umkristallisierens das Eutannin nur mit etwas W. anzureiben u. zur Anreibung sd. W. hinzuzusetzen. Elementaranalyse und Bestst. des Mol.-Gew. führten für das Eutannin zu der Formel $C_{28}H_{22}O_{19}$ + H_2O (I.). Bildet ein Enneacetylderivat u. ein Methylderivat, welch letzteres unter dem Einflufs von k. Natronlauge Trimethylgallussäure abspaltet. Beim Erhitzen mit W. im Rohr auf 100—150° entsteht neben höchstens 30% Gallussäure durch einfache Wasseraufnahme *Eutanninhydrat*, $C_{28}H_{24}O_{20}$ (II.), weifses, amorphes Pulver, zers. sich bei 200—210°, ll. in W., A., Aceton u. Essigester, zl. in Ä., unl. in PAe., Chlf., Bzl.

I.  II. 

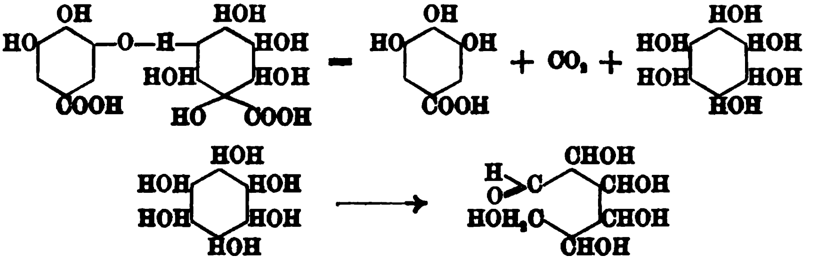
Bringt man Eutannin mit k. wss. verd. Natronlauge unter Luftabschlufs zusammen, so l. es sich auf, u. die Lsg. scheidet nach 1-stünd. Stehen beim Ansäuern mit Essigsäure u. Versetzen mit 10%ig. Bleiacetatlsg. einen Nd. ab, der nach der Zers. mit H_2S ein Gemisch von Gallussäure (50%) u. einem *Spaltgerbstoff*, $C_{14}H_{16}O_{12}$, bezw. $C_{14}H_{14}O_{11}$ (III.), hellgelbes, amorphes Pulver (Ausbeute 35%), ll. in W., A.,

III.  bezw. 

Aceton, Essigester, sl. in Ä., unl. in Bzl., PAe., Chlf., liefert. Der Gerbstoff verliert bei 100° W. unter Aufschäumen, schm. unscharf und zers. sich gegen 260°,

$[\alpha]_D^{15} = +26°$ (in W., p = 1,4117), färbt sich mit $FeCl_3$ blau, reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Siedehitze schwach, reagiert gegen Lakmus sauer, fällt Chininsalze weifs. Das Filtrat dieses Bleind. scheidet auf Zusatz von NH_3 einen weiteren Nd. ab, der nach der Zers. durch H_2S Glucose in einer Ausbeute von 5% lieferte.

Unter dem Einflufs von konz. wss. oder verd. alkoh. Natronlauge spaltet sich Spaltgerbstoff III. in Gallussäure u. einen FEHLINGsche Lsg. reduzierenden Körper, möglicherweise in folgender Weise:



Die aufgestellten Formeln bedürfen noch weiterer experimenteller Beweise. (Apoth.-Ztg. 21. 354—56. 5/5. Vortrag auf d. 6. internat. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) DÜSTERBEHN.

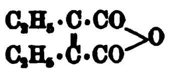
William Küster (mit K. Haas), *Über die Konstitution des Hämopyrrols.* In der gleichen Weise, wie die Oxydation des Hämatins zu einem substitutierten Malonsäureimid (KÜSTER, LIEBIGs Ann. **315**. 174; C. **1900**. I. 475) führt, müfste auch die des Hämopyrrols (NENCKI, ZALESKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 997; C. **1901**. I. 1202) als eines Pyrrolderivats ein Säureamid geben, aus dessen Zus. sich die des Hämopyrrols ergeben würde; unter der Voraussetzung (NENCKI, l. c.), dafs sich die Oxydation zu Hämatinsäure und die Reduktion zu Hämopyrrol an einem u. demselben Pyrrolkomplex des Hämatinmoleküls vollzieht, müfsten beide Derivate des Hämatins zueinander in Beziehung gesetzt werden können. Unter den von NENCKI u. SIEBER aufgestellten Formeln des Hämopyrrols kommt nach den neueren Unterss. des Vfs. über die Hämatinsäuren nur noch die eines Methylpropylpyrrols in Betracht. Neben dieser wäre auch noch die eines β,β'-Diäthylpyrrols möglich. Vielleicht liegt in dem Hämopyrrol ein Gemisch beider Verbb. vor. — Bei der energischen Reduktion des Hämins entstehen neben Hämopyrrol, $C_8H_{13}N$, eine Reihe anderer Prodd. So konnte ein dem Hämatin nahestehender, nicht flüchtiger Körper isoliert werden, der bei der Oxydation Hämatinsäure lieferte. Unter den Reaktionsprodd. befand sich ferner eine flüchtige Substanz, die zwar nicht isoliert wurde, aber durch Oxydation der nach beendigter Reduktion mittels Wasserdampfes erhaltenen Dest. die Hämatinsäure, $C_8H_9O_5$, gab. Diese konnte natürlich auch aus Hämopyrrol entstanden sein.

Nach der Oxydation von 0,7 g Hämopyrrol, welche aus 8 g Hämin erhalten wurden und in dem Gesamtdestillat gel. waren, wurde aus alkal. Lsg. durch Ä. ein Körper isoliert, der den Geruch von bisubstituierten Malonsäureimiden besafs und ein dem entsprechenden Salze der Methyläthylmaleïnsäure sehr ähnliches Ba-Salz gab. — Zu seiner Identifizierung wurden die Anhydride und Imide der Methylpropyl-, der Methylisopropyl- und der Diäthylmaleïnsäure (Hexonsäure) dargestellt. — Die Oxydation des Hämopyrrols gab bei Verwendung gröfserer Mengen unsichere Resultate; aus dem hierbei erhaltenen, ätherlöslichen Reaktionsprod. konnte nur in geringer Menge ein Imid vom F. 63° isoliert werden, in welchem vielleicht das Methylpropylmaleïnsäureimid (F. 56—57°) oder das allerdings bisher nicht

kristallinisch gewonnene Xeronsäureimid vorlag. — Die in den späteren Verss. angewandte Verseifung des aus dem durch Oxydation des Hämopyrrols erhaltenen Rohimids lieferte gleichfalls keine leichter charakterisierbaren Verbb.; das hierbei gewonnene Öl, vielleicht ein Säureanhydrid, zeigte den Geruch der bisubstituierten Maleïnsäure, konnte aber nicht weiter gereinigt werden. Wenn auch die bei der Oxydation des Hämopyrrols entstehenden Imide noch nicht mit Sicherheit identifiziert sind, so lassen die Verss. doch den Schluſs zu, daſs das Hämopyrrol in Beziehung zu den bisubstituierten Maleïnsäuren steht (vergl. dazu MARCHLEWSKI, Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 411; **45**. 176; C. **1905**. I. 536; II. 488).

Zu einer Lsg. von 19,1 g Propylacetessigester in 50 g Å. wurden 18,5 g KCN und 22 ccm 40%ig. HCl hinzugegeben, der Rückstand der äth. Lsg. mit 120 ccm konz. HCl 17—18 Stdn. erhitzt, nach dem Eindampfen der Lsg. die Methylpropyläpfelsäure mit 60 ccm Essigester aufgenommen u. nach dem Verdampfen des Essigesters auf 240° erhitzt. Es destillierte zwischen 210 und 240° das *Methylpropylmaleïnsäureanhydrid*, $C_8H_{10}O_3$, über; lichtbrechendes Öl, Kp_{760}. 241—242° (korr.); D^{15}. 1,098; elektrische Leitfähigkeit *K.* 0,0073. — *Salze* der nicht existenzfähigen *Säure* $C_8H_{12}O_4$. $Ba\cdot C_8H_{10}O_4 + H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. — Ca-Salz. Wie Ba-Salz. — Sr-Salz. Wie Ba-Salz. — $Cu\cdot C_8H_{10}O_4$. Hellblauer, voluminöser Nd. — $Ag\cdot C_8H_{10}O_4$. Weiſs, amorph, wenig lichtempfindlich. — Der aus dem Ag-Salz und C_2H_5J dargestellte *Äthylester*, $C_{12}H_{20}O_4$, war ein gelbes, in W. wl. Öl, das sich bei ca. 190° zers. und schwachen Anisgeruch besaſs. — Beim Sättigen der äth. Lsg. des Anhydrids mit trocknem NH_3 entstand das *NH_4-Salz des Methylpropylmaleïnsäureamids*, $C_8H_{16}O_3N_2$; weiſse, undeutlich kristallinische, in W. ll. M.

Das *Methylisopropylmaleïnsäureanhydrid*, $C_8H_{10}O_3$, welches aus Isopropylacetessigester, analog der n-Propylverb., gewonnen wurde, war ein hellgelbes, lichtbrechendes Öl von stechendem, an Juchtenleder erinnerndem Geruch; Kp. 240 bis 242°; ll. in Å., A., Aceton, Chlf.; fast unl. in k. W., etwas reichlicher beim Erwärmen. — *Salze* der nicht existenzfähigen *Säure* $C_8H_{12}O_4$. $Ba\cdot C_8H_{10}O_4 + H_2O$. Perlmutterglänzende, in k. W. kaum l. Blättchen. — $Cu\cdot C_8H_{10}O_4$. Blaugrün, amorph. — $Ag\cdot C_8H_{10}O_4$. Amorph, weiſs, kaum lichtempfindlich. — Durch 3—4-stdg. Erhitzen von 50 g Citrakonsäure auf 200°, rasches Abdestillieren und Behandlung der zwischen 230 und 250° übergehenden Anteile mit Wasserdampf wurde im Destillat eine in W. unl. Rohsäure erhalten, die bei der Reinigung über das Ca- oder Ba-Salz die *Xeronsäure* (siehe nebenstehende Formel; PREHN, LIEBIGs Ann. **188**. 46; FITTIG, LIEBIGs Ann. **188**. 64; OTTO, LIEBIGs Ann. **239**. 276) lieferte; hellgelbes Öl von juchtenlederartigem Geruch; Kp. 239—240° (FITTIG: Kp. 242°), sll. in A., Å., Chlf., Aceton und Bzl.; etwas l. in h. W.; die wss. Lsg. reagiert sauer.



Durch 3-stdg. Erhitzen von je 1 g Methylpropylmaleïnsäureanhydrid mit 10 ccm alkoh. NH_3 auf 130° im Rohr wurde das *Methylpropylmaleïnsäureimid*, $C_8H_{11}O_2N$, erhalten; seidenglänzende Nadeln aus schwach ammoniakhaltigem W.; F. 56—57°; ll. in A., Å., Chlf., Essigester, PAe. und Bzl.; wl. in k. W.; leichter in h. u. NH_3-haltigem W.; die wss. Lsg. hat Jodoformgeruch. — Das auf analoge Weise aus dem entsprechenden Anhydrid gewonnene *Methylisopropylmaleïnsäureimid*, $C_8H_{11}O_2N$, stellte eine schwach gelbe, strahlige Kristallmsse vom F. 44—45° vor u. besaſs die Eigenschaften des zuvor beschriebenen Imids. — Bei dem Vers., das Xeronsäureimid in entsprechender Weise aus dem Anhydrid zu erhalten, bildet sich ein Sirup, aus dem sich kein kristallinisches Prod. isolieren lieſs. — Durch Eintragen von 3,2 g Zinkstaub in die Lsg. von 1 g Methylpropylmaleïnsäureanhydrid in 5 ccm Eg. und 40 ccm W. entstand die *fumaroide Methylpropylbernsteinsäure*, $C_8H_{14}O_4$ (TSCHUGAEFF, SCHLÖSINGER, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 1258; C. **1905**. I. 535); F.

156—158°; ll. in Ä., A. und w. W.; weniger l. in Chlf.; unl. in Bzl. — Die Säure bildete sich auch bei der Reduktion des Anhydrids mittels Na- oder Al-Amalgam in saurer, nicht aber in alkal. Lsg. — Die fumaroide *Methylisopropylbernsteinsäure*, $C_8H_{14}O_4$, welche bei der Reduktion des entsprechenden Anhydrids mit Zn + Eg. erhalten wurde, sinterte nach dem Umkristallisieren aus h. W. bei 165° und schm. bei 171°; sie war in h. W. weniger l. als in der n-Propylverb. Der F. änderte sich nicht durch Erhitzen der S. mit HCl auf 200° im Rohr.

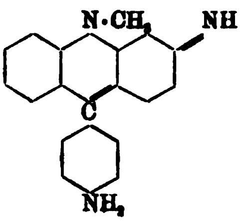
5 g Hämin wurden nach 48-stdg. Stehen mit 100 ccm Eg. und 50 ccm HJ (D. 1,96) durch 5 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade gel., zu der Lsg. 8 bis 9 g Jodphosphonium hinzugegeben und nach dem Hinzufügen von NaOH (80 g NaOH zu 200 ccm gel.) das *Hämopyrrol* (NENCKI, ZALESKI, l. c.) nebst geringer Menge Essigsäure mit Wasserdampf abdestilliert. In die so erhaltene essigsaure Lsg. des Hämopyrrols wurden, bevor sie sich röten konnte, 1—1,5 g CrO_3 in wss. Lsg. eingetragen und die mit Na_2CO_3 schwach alkal. gemachte Lsg. ausgeäthert. Die nach dem Verjagen des Ä. verbleibenden Rückstände (5 g) wurden vereinigt u. aus ihnen nach einer mühsamen Reinigung mittels Ä. und HCl eine bei 63—64° schm., N-haltige Verb. kristallinisch erhalten; sie war ll. in Ä., A., Aceton, Chlf., Essigester und konz. HCl; swl. in k. W., etwas reichlicher beim Erwärmen. — Aus der mit Na_2CO_3 alkal. gemachten u. ausgeätherten Oxydationslsg. wurde nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 durch Ä. neben Essigsäure eine kristallinische, bei 93—96° schm. Verb. erhalten, deren Eigenschaften auf die Hämatinsäure $C_8H_8O_5$ hindeuten. (LIEBIGs Ann. 346. 1—27. Stuttgart. Chem. Inst. d. tierärzt. Hochschule.) SCHMIDT.

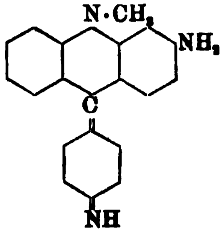
E. Raehlmann, *Neue ultramikroskopische Untersuchungen über Eiweifs, organische Farbstoffe, über deren Verbindung und über die Färbung organischer Gewebe.* Die wss. Lsgg. des Farbstoffs der meisten untersuchten Farbhölzer (Blauholz, Gelbholz, Rotholz, Pernambuko, Sandelholz etc.) zeigen unter dem Ultramikroskop kleinste materielle Teilchen, die auf Zusatz von Beizen ihre Gröfse und ihre Farbe ändern und mit den optisch sichtbaren Eiweifsteilchen charakteristische, durch besondere Gruppierung der Teilchen auffallende Verbb. eingehen, die wiederum mit Änderung der Farbe der Lsg. verbunden sind. Die Unterss. ergeben (bezüglich der Einzelheiten cf. Original), dafs der Färbungsprozefs als Verb. von Farbstoff- und Eiweifsmolekülen aufzufassen ist, bei welcher sowohl physikalische als chemische Kräfte verbraucht werden, die gemeinsam zusammenwirken, um neue Körper mit anderen Eigenschaften zu liefern. (PFLÜGERs Arch. 112. 128—71. 24/4. Weimar.) RONA.

Albert Ernest Dunstan u. **John Theodore Hewitt**, *Studien in der Akridinreihe. III. Teil. Die Methylierung des Chrysanilins (2-Amino-5-p-aminophenylakridins).* Die Arbeit bildet die Fortsetzung der früher (J. Chem. Soc. London 87. 1058; C. 1905. II. 771) von HEWITT u. FOX mitgeteilten Unterss. Die Vff. haben aus reinem *Chrysanilin* die Diacetyl- und Tetraacetylderivate dargestellt. Die Diacetylverb. lieferte mit CH_3J und Methylalkohol ein *Akridiniumjodmethylat*, das bei der Hydrolyse eine Anhydrobase gab. Dieselbe Verb. entstand auch mit Methylsulfat und folgender Hydrolyse.

Das Chrysanilin wurde aus dem käuflichem „*Phosphin*" durch Fällen der wss. Lsg. mit NaOH, Umkristallisieren aus Bzl., Lösen in sd. verd. H_2SO_4 u. wiederum durch Fällen mit NaOH gereinigt. F. 265°. Die Base liefert ein wl. Chromat, $C_{19}H_{15}N_3, H_2CrO_4$. Kocht man die Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 4 Stdn., so entsteht beim Eingiefsen in A. eine Fällung der *Tetraacetylverb.*, $C_{27}H_{23}O_4N_3$. Braune Nadeln aus Essigsäureanhydrid. Aus dem Filtrat fällt verd. NH_3 die *Diacetylverb.* Gelbe Kristalle aus A. + W. F. 200°. Verhält sich wie eine einsäurige Base. — Chromat, $2C_{23}H_{21}O_2N_3, H_2CrO_4$. Erhitzt man die Diacetyl-

verb. mit 1 Mol. CH_3J und überschüssigem Methylalkohol unter Druck auf 120°; so scheidet sich beim Abkühlen das *Jodmethylat* in dunklen Nadeln ab, die ll. in A. sind u. Baumwolle tiefbraun färben. Die alkoh. Lsg. gibt mit NH_3 einen roten Nd., der in sd. HCl gelöst wird. Beim Abkühlen kristallisiert das Chlorhydrat, $C_{20}H_{17}N_3HCl$, in dunklen Nadeln. Mit Ammoniak fällt aus der Lsg. die *Anhydrobase* $C_{20}H_{17}N_3$. Kristalle aus A. Die Anhydrobase kann die Formel I. oder II. haben. Die Vff. halten I. für die richtige Formel.

I. 

II. 

Die Methylierung des Diacetylchrysanilins mit Methylsulfat liefert die gleichen Resultate. — Chloroplatinat, $(C_{20}H_{17}N_3)_2H_2PtCl_6$. Brauner, amorpher Nd. Zum Schluſs besprechen die Vff. die Farbe u. Fluoreszenz von Akridinderivaten und deren Erklärung durch die Theorien von R. Meyer, Hewitt u. H. Kauffmann. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 73. 9/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 482—88. März. East London College. East Ham Technical College.) Posner.

William F. Boos, *Über Darstellung und Zusammensetzung der Mykonukleïnsäure aus Hefe.* Zwei nach der Vorschrift von Herlant dargestellte Präparate von Nukleïnsäure aus Hefe (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 148; C. **1900**. I. 870) zeigten ähnliche Schwankungen im O-Gehalt wie beim genannten Autor. Zus. (auf Cu-freie Substanz berechnet): $C_{36}H_{62}N_{14}O_{14}2P_2O_5 + 8O$ u. $C_{36}H_{52}N_{14}O_{14}2P_2O_5 + 3O$; zwei weitere Präparate hatten die Zus.: $C_{36}H_{52}N_{14}O_{14}2P_2O_5 + 2H_2O$. Die Präparate waren chlorfrei, enthielten anorganische Bestandteile auſser Cu nur in Spuren. Da die Unterschiede in der Zus. auf eine ungleiche Einw. des Kaliums zurückgeführt werden könnten, suchte Vf. bei weiterer Darst. die Anwendung des Kaliums völlig zu vermeiden. Reine Sprithefe wird mit Kupferchlorid in Substanz zusammengerührt, 2—3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, nach Zusatz von viel h. W. das Gemisch h. filtriert, mit h., kupferchloridhaltigem W. ausgewaschen, der Filterrückstand mit Kaliumacetatlsg. behandelt, in welcher sich die Nukleïnsäure löst. Die Kaliumacetatlsg. wird mit Essigsäure schwach angesäuert, mit Kupferchloridlsg. bis zur bleibenden Trübung versetzt und filtriert, das klare Filtrat mit wenig Kupferchloridlsg. vollständig gefällt, der Nd. mit W. gewaschen. Die Cu-Verb. wird im Vakuum bei 50° getrocknet. Die Präparate waren chlorfrei, bis auf wenige Zehntel Milligramme frei von Asche, auſser Cu. Zus. (auf Cu-freie Substanz berechnet) als Mittel von drei gut untereinander übereinstimmenden Werten: $C_{36}H_{52}N_{14}O_{14}2P_2O_5$. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 16—20. 4/5. Straſsburg. Lab. f. exper. Pharmakologie.) Rona.

L. Morochowetz, *Das Globulin der roten und weiſsen Blutkörperchen, der Muskelfasern und des Eidotters der Vögel. Globo-, Cyto-, Myo- und Vitelloglobulin.* Die ausgedehnten Unterss. über die genannten Globuline können in einem Referat nicht wiedergegeben werden. (Le Physiologiste Russe **4**. 15—59. April. Moskau. Physiolog. Inst. der Kaiserl. Univ.) Rona.

Physiologische Chemie.

N. Gaidukov, *Weitere Untersuchungen mit Hilfe des Ultramikroskops nach Siedentopf.* Vorläufige Mitteilung. (s. S. 1554.) Vf. schildert die unter dem Ultramikroskop sichtbar werdenden komplizierten Bewegungen des *Protoplasmas.* Es ist möglich, dafs die Bewegung der ultramikroskopischen Plasmateilchen (Ultramikronen) als die Ursache der Plasmabewegung anzuzehen ist. Im allgemeinen ist die Struktur des Plasmas der der kolloidalen Lsg., bezw. Hydrosole ähnlich, doch ist die kolloidale Lsg. durch eine ultramikroskopisch ziemlich strukturlose Schicht (Hyaloplasma) geschützt.

Nur die *Zellwand* der CO_2-assimilierenden Pflanzen ist optisch ziemlich leer, die der Bakterien und Pilzhyphen besitzt eine so komplizierte Struktur, dafs der Zellinhalt durch die Wandung nicht zu sehen ist. Die biologische Erklärung, dafs bei optisch komplizierter Struktur der Zellwand das Licht nicht zu den Assimilationsorganen gelangen könnte, wurde dadurch bestätigt, dafs sich auch die Zellwand der CO_2-assimilierenden Purpurbakterien als optisch leer erwies. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 155—57. 25/4. [24/3.].) MACH.

G. Köck, *Ergebnisse mit der Issleibschen Nährsalzimprägnation.* Wie KAMBERSKÝ (S. 570) gelangt Vf. zu dem Resultat, dafs die Nährsalzimprägnierung der *Samen* in Rücksicht auf die starke Schädigung der Keimfähigkeit nicht empfohlen werden kann. (Österr.-ung. Z. f. Zuck.-Ind. u. Landw. **35**. 151—58. Wien. Landw.-bakt. u. Pflanzenschutzstat.) MACH.

Julius Stoklasa, *Über die chemische Zusammensetzung des Samens der Zuckerrübe (Beta vulgaris L.).* Zu der Arbeit von STROHMER und FALLADA (S. 1440) bemerkt Vf., dafs er 1896 (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **21**. 583) ebenfalls Unterss. über die Zus. des Rübensamens angestellt hat, deren Ergebnisse Vf. kurz rekapituliert. Die beiderseitigen Befunde stimmen im wesentlichen überein, nur wurde damals in den von der äufseren Testa befreiten Samen 37,91% (gegen 19,58%) Stärke gefunden. Vf. wünscht Aufklärung über die nicht näher bestimmten, N-freien Extraktstoffe, deren Menge STROHMER und FALLADA zu 24,7% berechnen. (Österr.-ung. Z. f. Zuck.-Ind. u. Landw. **35**. 159—63. Prag. Chem.-physiol. Vers.-Stat.) MACH.

F. Strohmer u. **O. Fallada**, *Über die chemische Zusammensetzung des Samens der Zuckerrübe (Beta vulgaris L.).* Vff. halten gegenüber STOKLASA (s. vorst. Ref.) die Ergebnisse ihrer Stärkebest. vollkommen aufrecht und betonen, dafs aufser den von ihnen und von STOKLASA nachgewiesenen N-freien Verbb. noch eine grofse Menge anderer Stoffe vorhanden sein mufs, über deren Art nur tatsächliche Unterss., die Vff. in Aussicht stellen, Aufklärung verschaffen können. (Österr.-ung. Z. f. Zuck.-Ind. u. Landw. **35**. 164.) MACH.

R. Burton-Opitz, *Weitere Studien über die Viskosität des Blutes.* Die Viskosität des Blutes (geprüft an Hunden) nimmt während des Fiebers nicht einen niedrigeren Wert an, sondern nimmt eher zu. Verringerung der Zahl der roten Blutkörperchen (infolge subkutaner Einspritzung von Phenylhydrazin) erniedrigt die Viskosität nicht. Das spezifische Gewicht des Blutes kann nicht als ein Mafsstab der Viskosität betrachtet werden. (PFLÜGERs Arch. **112**. 189—93. 24/4. New-York. Physiolog. Inst. der Columbia-Univ. College of Physicians and Surgeons.) RONA.

Casimir von Rzentkowski, *Zur Frage der Blutbasizität beim gesunden und*

kranken Menschen. Als Hauptergebnisse der Unters. seien folgende Punkte hervorgehoben. Das Blut verdankt seine Basizität (das Vermögen, SS. zu neutralisieren) nicht nur seinen mineralischen Alkalien, sondern vielmehr seinen Eiweißkörpern. Der Hauptteil der Basizität des Blutes (Best. der Gesamtbasizität geschah durch direktes Titrieren verd. Blutes mit $^1/_{20}$-n. H_2SO_4; Indikator: Lakmoidpapier) fällt der Eiweißbasizität der roten Blutkörperchen zu. Im n. Blute überwiegt die Eiweißbasizität der roten Blutkörperchen die minerale Alkaleszenz derselben; die minerale Alkaleszenz des Plasmas überwiegt dagegen die Eiweißbasizität desselben. Bezüglich der angewandten Methode u. der Verhältnisse in pathologischen Fällen cf. Original. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55.** 47—72. 4/5. Warschau. Abt. von Dr. T. v. DUNIN am Krankenhaus Kindlein Jesu.) RONA.

Reichardt, *Ein indikanhaltiger, grüngefärbter Harn.* Mitteilung eines Falles von einem 9-jährigen Knaben herrührenden Harn, dessen Farbe der von Ol. Bergamottae dilut. glich. Die Farbe tritt erst nach der Entleerung auf. Rk. des Harns n. sauer, kein Eiweiß, anfangs keine, später geringe reduzierende Eigenschaft. Gallenfarbstoffe, wie Gallensäuren nicht vorhanden. Bei der Rk. auf Indikan nach JAFFÉ zeigt sich das Chlf. bläulichweiß gefärbt, und es bildete sich an der Berührungsfläche des Chlf. und Harns ein schön blauer Ring. Medikamente wurden vorher nicht eingenommen. (Pharm. Zeitung **51.** 405. 5/5. Rußdorf.) RONA.

A. Bickel und **L. Pincussohn,** *Über den Einfluß einer Kreosot-Formaldehydverbindung auf den Stoffwechsel.* Vff. untersuchten den Einfluß des *Pneumins,* das durch Einw. von Formaldehyd auf Kreosot erhalten wird u. ein gelbes Pulver vorstellt. Als Versuchstier diente der Hund. Das Präparat steigerte die Menge der Ätherschwefelsäuren nicht, wenn kleine Dosen (1 und 2 g) davon gegeben wurden; bei größeren Dosen (3 u. 4 g) hingegen erfolgte ein plötzlicher Abfall auf weniger als die Hälfte. Jedenfalls wirkt das Pneumin als starkes Darmdesinfiziens. Die Sulfatschwefelsäure zeigte im allgemeinen geringe Schwankungen; nach einer größeren Dosis ging sie etwas stärker zurück. Während der Versuchsdauer nahm das Tier etwas an Gewicht zu, und die N-Ausscheidung durch den Harn sank. (Berl. klin. Wchschr. **43.** 507—8. 23/4. Berlin. Exper. biolog. Abt. d. kgl. pathol. Inst.) PROSKAUER.

Rud. Ehrmann, *Zur Physiologie und experimentellen Pathologie der Adrenalinsekretion.* Die Ergebnisse der Unterss. sind die folgenden. Die Adrenalinsekretion geht konstant, nicht intermittierend, vor sich. Pilocarpin u. Atropin führen keine ausgesprochene Vermehrung oder Verminderung der Sekretion herbei. Bei der intensiven durch Diphtherietoxin hervorgerufenen anatomischen Veränderung der Nebennieren ist die Adrenalinsekretion nicht vermindert, sondern meist sogar etwas verstärkt. Starke Erhöhung oder Herabsetzung des Blutdruckes übt keine Rückwirkung auf die Größe der Sekretion aus. Die Sekretion ist bei verschiedenen Tierarten verschieden stark. Das Kaninchen führt in seinem Nebennierenvenenblut Adrenalin in einer Konzentration die zwischen 1 : 1 Mill. und 1 : 10 Mill. liegt. Bei den zur Unters. verwandten Tierarten (Kaninchen, Katze) besteht ein Parallelismus zwischen der Größe der Adrenalinsekretion und der Empfindlichkeit gegenüber den Wirkungen der Substanz. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55.** 39—46. 4/5. Heidelberg. Pharmak. Inst. d. Univ.) RONA.

Hermann Fühner, *Über das Verhalten des Chinolins im Tierkörper.* 1. Mitteilung. Die vom Vf. beschriebene Farbenrk. des *Chinolinharns* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38.** 2713; C. **1905.** II. 1135) bekommt man besonders schön, wenn man

das sie bedingende Chinolinprod. erst in reinerer Form darstellt. 200 ccm Harn (von Kaninchen, Hund oder Menschen) werden mit 50 ccm kons. HCl auf dem Wasserbade auf ca. die Hälfte eingedampft; man fügt bis zu schwach saurer oder neutraler Rk. NaOH hinzu, filtriert und schüttelt die k. Fl. mit Ä. aus. Den Ä. wäscht man mit wenig W. und schüttelt ihn mit stark verd. HCl, letztere wird intensiv gelb, der Ä. hingegen karminrot. Verdünnt man einige Tropfen der HCl mit W. und versetzt mit NH_3, so tritt Grünfärbung auf, die unter Einw. des Luft-O rasch in reines Blau übergeht. Die nach längerem Stehen sich absetzenden dunkelblauen amorphen Flocken sind in A. mit blauer, in Mineralsäuren mit braun- oder karminroter Farbe l. — Das die Grünfärbung bedingende Prod. geht aus neutraler, nicht aus saurer Lsg. in Ä. über; es ist basischer Natur, zers. sich in Berührung schon mit schwachen Alkalien. Nur mit Natriumacetat kann die Base unzersetzt als braune Flocken, die später kristallinisch werden, ausgefällt werden, wobei alkal. Rk. zu vermeiden ist.

Weitere Unterss. zeigen die völlige Übereinstimmung des Harnprod. mit dem *5,6-Chinolinchinon* (MATHEUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1887); das freie, bisher unbekannte Chinon erhält man durch Fällung der wss. Lsg. des Chlorhydrats mittels Natriumacetat, in Form von braunen Flocken, bei längerem Stehen kristallinisch, und zwar schon bei saurer Rk. der Lsg. Kristallisiert in zu Gruppen vereinigten glänzenden Prismen, die größeren dunkelbraun, die mkr. kleinen nahezu farblos. Swl. in W. und in organischen Lösungsmitteln. Verd. Lsgg. sind farblos, färben sich bei längerem Stehen rosa bis violett. Leichter l. in Eg. u. Mineralsäuren mit typischer Chinonfarbe. Ist geruchlos, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, schmilzt auf dem Platinblech, im Kapillarrohr bis 350° kein F.; bei trockenem Erhitzen B. eines grünen Sublimats. — Die Lsgg. seiner Salze werden durch W. nicht dissociiert, die Base läßt sich nur in neutraler oder kaum saurer Lsg. mit Äther ausschütteln. Nach dem Verdampfen des Ä. hinterbleibender mikro-kristallinischer Rückstand besteht aus einer Mischung von gelben und fast farblosen Kristallen (letztere stellen die freie Base dar). Absolute alkoh. Lsg. von Base oder Salz mit einer Spur Ätzkali versetzt, gibt sehr rasch vorübergehende Grün-, dann Violettfärbung die bald durch Rot in Gelb übergeht.

Grünfärbung der Chinonsalzlsgg. läßt sich nicht nur durch NH_3, sondern auch (rasch vorübergehend) durch verd. NaOH, Na_2CO_3, Barytwasser etc. erhalten. Das durch NH_3 ausfallende amorphe, blaue Prod. löst sich in Mineralsäuren mit roter Farbe; beim Versetzen der sauren Lösung mit einem beliebigen Alkali, erhält man wieder den blauen Farbstoff. — Auch eine alkoholisch-wässerige Lsg. von *β-Naphthochinon* gab beim Überschichten mit NH_3 schöne Grünfärbung. Sehr verdünntes Eisenchlorid erzeugt in neutraler wässeriger Lösung des Chinolinchinonchlorhydrats Grünfärbung, die beim Erwärmen und bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid verschwindet; bei NH_3-Zusatz tritt die typische Blaufärbung auf. Dies spricht wohl für gleichzeitiges Vorhandensein von etwas Dioxychinolin in der Chinonlsg. — Lsg. des Chinons in Essigsäure kondensiert sich schon in der Kälte mit überschüssigem Anilin zu einem chlorophyllgrünen *Anilid*, in aus einem Haufenwerk feiner Nadeln bestehenden Flocken ausscheidend; die Fl. färbt sich dabei rosarot. Unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, kons. H_2SO_4 löst es mit karminroter, rasch in Violett übergehender Farbe. Beim Verdünnen mit W. Entfärbung. F. wie beim Chinon. Beim Versetzen der rosaroten Fl. mit Alkali und Abtreiben des Anilins hinterbleibt ein brauner, in verd. SS. mit fuchsinroter Farbe l. Rückstand, aus der sauren Lsg. durch Alkalien als braunrote Flocken ausfällbar. Das trockene Prod. ist in kons. H_2SO_4 mit grüner Farbe l., die beim Verdünnen mit W. in Rot übergeht. Es scheint also bei der Anilinkondensation als Nebenprod. ein *Azin* gebildet zu werden. Zu einem *Azin* mit gleichen Eigenschaften gelangt man durch

Kondensation des Chinons in essigsaurer oder alkoh.-äth. Lsg. mit einer alkoh. Lsg. von m-p-Toluylendiamin. Reduktion des Chinons zu dem entsprechenden Hydrochinon gelang nicht. — Im frisch gelassenen Harn ist das Chinolinchinon noch nicht als solches enthalten, sondern wird wohl in reduzierter Form als *5,6-Dioxychinolin* mit H_2SO_4 oder Glucuronsäure durch die Niere ausgeschieden. Es konnte dementsprechend nach Chinolinfütterung im Harn eine Vermehrung der gepaarten H_2SO_4 nachgewiesen werden. Das Chinolin (wie das *Akridin*, vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 391; C. **1904**. II. 720) wird also im Tierkörper oxydiert, und zwar in p-Stellung zum N, diese Oxydation erleichtert dann die weitere in ana-Stellung. p- und γ-Stellung besitzen als Angriffspunkte physiologischer Oxydation ähnliche Dignität (vgl. das Verhalten der *Kynurensäure*, ELLINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1801; C. **1904**. I. 1610). — Neben 5,6-Chinolinchinon finden sich im Harn der Versuchstiere noch mindestens drei weitere Prodd. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 27—38. 4/5. Straßburg. Wiss. Pharmakol. Inst.) RONA.

J. Wohlgemuth, *Zur Kenntnis der Lysolvergiftung*. Bei der Überschwemmung des Organismus mit Kresol, dem Hauptbestandteil des Lysols, findet eine gewaltige Produktion von Glucuronsäuren statt, und kann dabei, entgegen der bisher an Menschen gemachten Erfahrung, der Fall eintreten, daß alle präformierte H_2SO_4 aus dem Harn verschwindet und als Ätherschwefelsäure ausgeschieden wird. Ob dies bei jeder Lysolvergiftung zutrifft, können erst weitere Erfahrungen dartun. (Berl. klin. Wchschr. **43**. 508—9. 23/4. Berlin. Chem. Lab. pathol. Inst. d. Charité.) PROSKAUER.

Fr. Berger, *Über die Ausscheidung des Lithiums im Harn und die Spaltung des Lithiumjodids im Organismus*. Zur *Best. des Li im Harn* wurde der in einer Platinschale eingedampfte Harn verkohlt, die Kohle mit schwach salzsaurem h. W. bis zum Verschwinden des Li-Spektrums ausgezogen, das Filtrat bis zur alkal. Rk. mit Kalkmilch versetzt und Barytwasser hinzugefügt; man erhitzt zum Sd., fällt im Filtrat mit NH_3 und gesättigter Ammoniumcarbonatlsg. die alkal. Erden, erhitzt zum Sd., filtriert h. und dampft das mit HCl angesäuerte Filtrat zur Trockne ein und glüht schwach. Die Trennung von LiCl vom KCl u. NaCl geschah nach dem Verf. von GOOCH (TREADWELL, Analyt. Chemie **1902**. II. 42). — Alle Fällungen müssen in der Siedehitze vorgenommen werden. Die zur Verwendung kommenden Chemikalien müssen Fe-frei sein. — Der Verlauf der Li-Ausscheidung ist in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Es wurden nach 54 Stdn. erst $^3/_4$ der eingeführten Menge (stets 1 g LiCl in 50 ccm W. gel.) eliminiert. Nach 3 Tagen waren immer noch 7% im Körper zurückgeblieben; der letzte Rest wird sehr langsam ausgestoßen und ist bis zum 7. Tage im Harn nachweisbar. Einen ähnlichen Verlauf zeigt die Ausscheidung von LiJ, nur scheint die Ausscheidung ein wenig rascher vonstatten zu gehen. Beide verlassen den Körper nahezu quantitativ durch die Nieren. — Ausscheidung von J ist ganz unabhängig von der des Li. Die J-Ausscheidung (Best. nach ANTEN) erreicht in der 2. Stunde ihren höchsten Wert u. fällt in regelmäßigen Staffeln ab, die Lithiumkurve erreicht erst in der 3. Stunde ihren höchsten Punkt, fällt dann und zeigt in der 7. Stunde einen zweiten, dem ersten gleich hohen Gipfel. Das Jod wird rascher ausgeschieden als das Lithium, von dem aber prozentisch viel mehr zur Ausscheidung gelangt. Für die Ausscheidung des J ist es gleichgültig, ob es als Na- oder als Li-Salz eingenommen worden ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 1—15. 4/5. Bern. Inst. f. med. Chem. u. Pharmakol. d. Univ.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Franz Ballner, *Die hygienische Beurteilung des hängenden Gasglühlichtes.* Unters. über die hygienischen Eigenschaften, Lichtstärke, Wärmestrahlung u. Gesamtwärmeproduktion verschiedener gebräuchlicher Lichtquellen. Das hängende Gasglühlicht entspricht den hygienischen, wie den ökonomischen Anforderungen. — Interessenten seien auf das Original verwiesen. (J. f. Gasbel. **49**. 277—80. 31/3. 301—8. 7/4. Innsbruck. Hyg. Inst. der Univ. v. Prof. LODE.) BLOCH.

L. Max Wohlgemuth, *Über die Giftgefahren in chemischen Fabriken.* Kurzer Bericht über die Verhandlungen bei der 14. Konferenz der Centralstelle für Arbeiterwohlfart in Hagen. Hervorzuheben ist, dafs ätzende Substanzen (Laugen, Säuren), die in den letzten 10 Jahren 90% der Unfälle durch „Einw. durch Gifte" hervorgerufen haben (Berichte über gesundheitsgefährliche Industrien, Baseler Kongrefs) vom praktisch-gewerbehygienischen Standpunkte aus nicht als Gifte anzusehen sind. (Z. f. angew. Ch. **19**. 525—28. 23/3. [20/2.] Essen-Ruhr.) BLOCH.

Carlo Formenti, *Über die Gegenwart bemerkenswerter Mengen Arsen in einem Wein.* Vf. fand in einem Wein, bei dessen Genufs Vergiftungserscheinungen auftraten, im Mittel 0,135 g As_2O_3 im l, ohne dafs der Ursprung dieses Arsens sich feststellen liefs. Der Nachweis des Arsens geschah in der Asche des Weins im MARSHschen App., bezw. nach GUTZEIT. Im übrigen zeigte der Wein 7,9 Vol.-% A., 2,31% Trockenextrakt, 0,217% Asche und 0,75% Gesamt-, bezw. 0,135% flüchtige SS., berechnet als Weinsäure. (Boll. Chim. Farm. **45**. 217—21. März. [Jan.] Mailand. Städt. chem. Lab.) ROTH-Breslau.

P. F. Trowbridge u. **H. S. Grindley**, *Die Chemie des Fleisches. IV. Eine Studie der Proteïde des Rindfleisches.* Die früheren Unterss. der Proteïde tierischer Substanzen sind in der Hauptsache auf die Proteïde des Blutes und des von Blut freien Muskels beschränkt. Fleisch, wie es als Nahrungsmittel verkauft wird, ist ein Gemisch von Muskel und Blut, von denen wiederum jedes aus einer grofsen Anzahl chemischer Verbb. in wechselnden Mengenverhältnissen besteht. Im Anschlufs an frühere Unterss. über die Löslichkeit der N-haltigen Konstituenten des Fleisches in verschiedenen Reagenzien (vergl. Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 1086; C. **1904**. II. 1335) hofften Vff., durch Unters. der Extrakte, die durch aufeinanderfolgende Extraktion von Fleisch mit k. W., 10%ig. Ammoniumsulfatlsg. und $^1/_{50}$-n. KOH in der Kälte gewonnen werden, weitere Informationen über die *Proteïde des Fleisches* zu erhalten. Die Unterss., betreffs deren Einzelheiten auf das Origina verwiesen sei, führten zu den folgenden Resultaten:

Die Gesamtacidität wss. Extrakte des Fleisches schwankt innerhalb verhältnismäfsig weiter Grenzen. Als Milchsäure berechnet und bezogen auf die ursprüngliche Substanz, beträgt der Säuregehalt in minimo 0,66%, in maximo 1,07%, im Durchschnitt 0,85%. Der Rückstand, der nach vollständiger Extraktion des Fleisches mit k. W. verbleibt, reagiert gegen Lakmus und gegen Phenolphtaleïn deutlich sauer. Andererseits nehmen die unl. Proteïde des Fleisches bei Einw. von $^1/_{10}$-n. HCl in der Kälte HCl auf und verlieren dabei ihre sauren Eigenschaften. — Von dem Gesamtproteïngehalte des mageren Rindfleisches sind 13,56% in k. W. l. 90,04% der in k. W. l. Proteïde werden beim Erhitzen der neutralen Lsg. koaguliert, 8,40% sind in Form von Albumosen und eine scheinbar nur sehr kleine Menge in Form von Peptonen zugegen. Dafs Albumosen und Peptone als solche in rohem Fleisch enthalten sind, ist bisher nicht angenommen worden. Während

der Koagulation eines wss. Extraktes von Fleisch erhöht sich dessen Säuregehalt. Durch Verminderung des Säuregehalts der wss. Extrakte wird die Koagulation der Proteïde erleichtert. Wird $^1/_4$ des Gesamtsäuregehalts neutralisiert, so werden die koagulierbaren Proteïde vollständiger ausgeschieden als bei weitergehender Neutralisation. Bei gewöhnlicher Temperatur veranlaſst die partielle Neutralisation solcher Extrakte die Ausscheidung von etwas Proteïnsubstanz. Der Temperaturgrad, bei dem die Ausscheidung der Koagula erfolgt, veranlaſst keine Verschiedenheiten in der Zus. derselben. Die vollständige Ausscheidung der koagulierbaren Proteïde erfordert bei jeder bestimmten Temperatur lang andauernde Erwärmung. Je niedriger die Temperatur ist, bei der sich das Koagulum ausscheidet, eine um so längere Erhitzungsdauer ist erforderlich, um eine vollständige Koagulation zu erzielen. Von dem Gesamtproteïn, das durch Neutralisation und Koagulation aus Kaltwasserextrakten von Fleisch ausgefällt werden kann, werden 11,71% bei der Neutralisation ausgeschieden. 36,65% werden durch Koagulation bei einer Temperatur unterhalb 50°, 39,93% zwischen 51 und 75° und 11,71% bei 76—85° gefällt. Die chemische Zus. der verschiedenen Fraktionen der Koagula wss. Extrakte des rohen Fleisches ist auffallend konstant. Auch aus den Hydrolysierungsprodd. ist auf eine weitgehende Ähnlichkeit ihrer chemischen Konstitution zu schlieſsen. Rohes Fleisch, das von den in k. W. l. Proteïden vollständig befreit worden ist, enthält 2 Arten von Proteïnsubstanzen, von denen die eine in 10%ig. Ammoniumsulfatlsg. l., die andere unl. ist. Von dem Gesamtproteïngehalt des mageren, rohen Fleisches sind ca. 16,00% in k. W. unl., aber in 10%ig. Ammoniumsulfatlsg. l. Das Ammoniumsulfatextrakt enthält mindesten zwei verschiedene Proteïde oder Gruppen von Proteïden, die in ihren physikalischen Eigenschaften und bis zu gewissem Grade in ihrer chemischen Zus. verschieden sind. Eine derselben könnte mit dem in Ammoniumsulfatlsg. unl. Fleischrückstand identisch sein. Rohes Fleisch, das erschöpfend mit k. W. und 10%ig. Ammoniumsulfatlsg. extrahiert worden ist, ist fast vollkommen in $^1/_{20}$-n. KOH l. · Die aus einer solchen KOH-Lsg. ausgeschiedene Proteïnsubstanz hat immer die gleiche chemische Zus., auch wenn sie durch verschiedene Mittel aus der Lsg. ausgeschieden und auf die verschiedenartigste Weise gereinigt worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 469—505. April. [12/2.] Urbana. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

H. S. Grindley u. **A. D. Emmett**, *Untersuchungen über den Einfluſs des Zubereitens auf den Nährwert des Fleisches.* Vff. berichten eingehend über Unterss., die zu dem Zwecke ausgeführt wurden, so genau als möglich die Veränderungen des Nährwertes des Fleisches bei der Zubereitung zu ermtteln. (Vgl. dazu Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 1086; **27**. 658; C. **1904**. II. 1335; **1905**. II. 349.) Die hauptsächlichsten Schluſsfolgerungen, die Vff. aus den Resultaten ihrer Unterss. ziehen, sind folgende:

Die verschiedenen Fleischsorten können direkt, d. h. ohne daſs sie vorher lufttrocken gemacht worden sind, genau analysiert werden. Die l. Anteile des Fleisches können durch Extraktion mit k. W. vollkommen entfernt werden, und die Darst. und Analyse solcher Kaltwasserextrakte ist von groſser Wichtigkeit für die Ermittlung des wirklichen Wertes von Fleischsorten. Die Gesamtmenge der in k. W. l. Anteile des rohen Fleisches ist beträchtlich. Im Durchschnitt enthält das Kaltwasserextrakt ca. 2,3% Eiweiſs, 1% N-haltiger Extraktivstoffe, 1,6% N-freier Extraktivstoffe, 0,7% N und 0,8% Asche. Von dem vorhandenen Fett ist nichts in k. W. l. Von jedem einzelnen Nährstoff, bezogen auf die im Fleische ursprünglich vorhandene Menge, ist in k. W. durchschnittlich l.: Eiweiſs 13%, organische Extraktivstoffe (N-haltige u. N-freie Verbb.) 100%, Asche 81%, Gesamt-N 22%. Von

den in k. W. l. N-Verbb. werden 46% durch Hitze koaguliert. Der vorhandene N entfällt annähernd zu gleichen Teilen auf Eiweiß- und Nichteiweißsubstanzen.

Durch Kochen zubereitetes Fleisch ist in k. W. weniger l., als rohes Fleisch. Das Kaltwasserextrakt des ersteren enthält durchschnittlich, bezogen auf das Gesamtgewicht des angewandten Fleisches, Eiweiß 0,4%, N-haltige Extraktivstoffe 0,6%, N-freie Extraktivstoffe 0,8%, N 0,3%, Asche 0,4%. Das durchschnittliche Verhältnis des Proteïn-N zum Nichtproteïn-N beträgt 1 : 0,31. Bezogen auf die von jedem Nährstoff ursprünglich vorhandene Menge enthält das Kaltwasserextrakt von gekochtem Fleische Eiweiß 1%, N-haltige und N-freie Extraktivstoffe 100%, Asche 67%, N 1%. Wie beim rohen Fleisch wird kein Fett von k. W. gel. Die verschiedenen Methoden, die beim Zubereiten von Fleisch mit h. W. angewendet zu werden pflegen, sind in Bezug auf Zeit u. Kochtemperatur etwas verschieden, das resultierende gekochte Fleisch aber ist bei den verschiedenen Methoden in Bezug auf seine Zus. und die Menge der in k. W. l. Anteile sehr ähnlich.

Durch trockne Hitze (Rösten, Braten) zubereitetes Fleisch ist im Durchschnitt 2,4 mal so l. in W., wie gekochtes Fleisch, aber nur etwas mehr, als halb so l., wie rohes Fleisch. Dem durch trockne Hitze zubereiteten Fleische wird durch k. W. durchschnittlich entzogen: Eiweiß 0,7%, N-haltige Extraktivstoffe 1,3%, N-freie Extraktivstoffe 1,6%, N 0,5% und Asche 1%. Auf wasserfreie Substanz bezogen, enthält geröstetes Fleisch ca. 2,3 mal soviel l. Eiweiß und N-freie Extraktivstoffe und 2,5 mal soviel N-haltige Extraktivstoffe und Asche, wie gekochtes Fleisch.

Der stärkere Geruch des durch trockne Hitze zubereiteten Fleisches im Vergleich mit dem durch Kochen mit W. zubereiteten wird zweifellos durch den größeren Gehalt des ersteren an l. Bestandteilen veranlaßt. Der Gewichtsverlust, den Fleisch beim Kochen mit W. erleidet, beträgt 10—50% vom Gesamtgewichte, im Durchschnitt ca. 34%. Die Menge W., die durch das Kochen entfernt wird, beträgt 18—69%, im Durchschnitt 45% der ursprünglich vorhandenen Menge. Vom Gesamtproteïngehalt werden durch die Brühe 3—13%, durchschnittlich 7%, entfernt. Von der in dem rohen Fleisch ursprünglich vorhandenen Menge Fett gehen 0,6—37% in die Brühe über, von den Mineralstoffen 20—67%, durchschnittlich gegen 45%. Der Nährstoffgehalt der Brühe, ausgedrückt in Prozenten vom Gesamtgewicht des unzubereiteten Fleisches, beträgt durchschnittlich: Eiweiß 1%, Fett 1%, Asche 0,5% u. W. 31%. Die fetteren Fleischsorten u. Stücke verlieren weniger W., Eiweiß und Mineralsubstanz, als die mageren Sorten. Die Menge der in die Brühe übergegangenen Nährstoffe ist direkt proportional der Dauer und der Temperatur des Kochens. Verschieden große Stücke derselben Fleischsorte verhalten sich in Bezug auf Art und Menge des Verlustes, den sie beim Kochen erleiden, verschieden. Durchschnittlich ist der prozentuale Verlust um so größer, je kleiner das Stück ist. Wenn Fleisch mit W. von 80—85° behandelt wird, so beeinflußt es die Menge der mit der Brühe entfernten Substanz nur wenig, ob anfangs h. oder k. W. angewendet wird. Rindfleisch, das zur Bereitung von Bouillon benutzt worden ist, hat nur wenig von seinem Gesamtnährstoffgehalt verloren, obgleich die Hauptmenge der geruchgebenden Substanz entfernt worden ist. Von den N-haltigen Extraktivstoffen werden durchschnittlich 72% der im Rindfleisch ursprünglich vorhandenen Menge beim Kochen entfernt und ebensoviel von den N-freien Extraktivstoffen. Wird Fleisch durch trockene Hitze zubereitet, so ist der eintretende Verlust bedeutend geringer, als bei der Zubereitung mit W. Der durchschnittliche Verlust beträgt: W. 35%, N-haltige Extraktivstoffe 9%, N-freie Extraktivstoffe 17%, Fett 7% und Asche 12%.

Die Zus. der vollständigen, d. h. unfiltrierten Brühen wechselt. Sie enthalten 1—10% von der Gesamttrockensubstanz des angewandten Fleisches. Eine große

Anzahl untersuchter Brühen enthielt im Durchschnitt: W. 97%, Gesamttrockensubstanz 3%, Eiweifs 0,3%, N-haltige Extraktivstoffe 0,6%, N-freie Extraktivstoffe 0,7%, Fett 1,3% und Asche 0,5%. Durchschnittlich 0,24% vom Gesamt-N sind als Eiweifs u. 0,18% als Nichtproteïnsubstanzen zugegen. Filtrierte Brühen enthalten weniger Eiweifs und Fett und haben deshalb geringeren Nährwert, als unfiltrierte Brühen, sie haben aber denselben Geruch. Fleischfett hat einen mehr oder weniger ausgesprochenen Geruch und beeinflufst, wenn es zugegen ist, den Geruch der Brühe. Filtrierte, wie unfiltrierte Brühe hat einen geringen Nährwert im Vergleich mit dem verwendeten Fleische, sowohl im rohen, wie zubereiteten Zustande. Die geringe Menge Nährstoff, die in der Brühe enthalten ist, besteht hauptsächlich aus organischen Extraktivstoffen. Die Stärke der Brühe steigt in dem Mafse, wie sich die Gröfse der angewendeten Fleischstücke verringert und die Zubereitungsdauer verlängert. Aus Knochen bereitete Brühe ist bedeutend minderwertiger, als aus Fleisch bereitete. Sie enthält in der Hauptsache nur Fett und l. Eiweifs.

Im allgemeinen beeinflussen die verschiedenen Zubereitungsmethoden das Aussehen, die Beschaffenheit, den Geruch des Fleisches und darum dessen Schmackhaftigkeit beträchtlich, sie haben nur einen geringen Einflufs auf den Gesamtnährwert Mag das Fleisch mit h. W., wie beim Kochen oder Schmoren, oder durch trockne Hitze, wie beim Rösten oder Braten, zubereitet worden sein, es hat stets, nach Art und Menge der vorhandenen Nährstoffe zu urteilen, einen hohen Nährwert. (U. S. Dep. of Agr., Office of Exp. Stations, Bulletin Nr. 162. 1—230.) Alexander.

A. Andouard, *Das Natriumnitrat in den Fleischkonserven.* Um dem Schweinefleisch seine natürliche rosa Farbe zu erhalten, setzen die Wurstfabrikanten dem Kochsalz eine gewisse Menge Salpeter zu. Eine Reihe schwerer Vergiftungsfälle führte dazu, den verwendeten Salpeter zu untersuchen, wobei sich herausstellte, dafs er in der Hauptsache aus Natriumarseniat bestand. Drei Proben dieses Salpeters zeigten folgende Zus.: 1. $NaNO_3$: 2,20, Arseniat: 96,76, Sulfat etc.: 1,44%; 2. $NaNO_3$: 1,47, Arseniat: 98,03, Sulfat: 0,50%; 3. $NaNO_3$: 13,28, Arseniat: 84,65, Sulfat: 2,07%. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 417—18. 1/5.) Düsterbehn.

Pharmazeutische Chemie.

Eduard Hanausek, *Warenkunde (Pharmakognosie).* Bericht über Neuheiten im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. 30. 373—75. 25/4.) Bloch.

Albert Schütze, *Die quaternären Alkaloidbasen in der Therapie.* Das *Euphorbin* übertrifft die tertiäre Verb., das Apomorphin, in seinem medikamentösen Werte, indem es im geringeren Grade Brechreiz hervorruft u. längere Zeit hindurch ohne irgendwelche Beschwerden von seiten des Herzens genommen werden kann. Auch das *Eumydrin* (*Atropinum methylobromatum*) soll nach Angaben der Literatur in vieler Beziehung dem Atropin überlegen sein. — Das *Codeïnum methylobromatum* oder *Eucodin* ist ungiftiger als das Codeïn, ohne den wertvollen sedativen Effekt desselben vermissen zu lassen, und wirkt häufig sekretlösend. — Das von Pschorr aus Apomorphin hergestellte *Euporphin* hat Vf. mit gutem Erfolge bei Typhus, der mit mehr oder minder schwerer Bronchitis, auch krupöser Pneumonie kompliziert war, ebenso bei katarrhalischen Affektionen, wie akuter und chronischer Bronchitis u. Pneumonie angewendet. Der Hauptwert des Euporphins liegt in seiner sekretionsbefördernden Wrkg. und Erleichterung der Expektorationen. (Berl. klin. Wchschr. 43. 349—51. 19/3. Berlin. Innere Abt. d. Lazar. d. D. Vereine vom Roten Kreuz in Charbin.) Proskauer.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten.* *Belloform* wird ein Kondensationsprod. aus hochsd. kresolarmen KW-stoffen und Formaldehyd genannt, welches durch Seife in Lsg. gehalten wird, mit W. und A. mischbar ist und in seiner Wrkg. dem Creolin und Lysoform nicht nachstehen soll. — *Estoral* ist der Borsäurementholester, $B(C_{10}H_{19}O)_3$, weißes, geschmackloses, nur schwach nach Menthol riechendes Kristallpulver, welches sich in Lsg. und in Berührung mit den Schleimhäuten rasch in seine Komponenten spaltet und sich als gutes Schnupfenmittel erwiesen hat. — *Guajacolum cacodylicum* wird durch vorsichtiges Zusammenschmelzen von äquimolekularen Mengen Guajakol und Kakodylsäure in Form eines weißen, hygroskopischen Pulvers erhalten, ll. in A., Glycerin und fetten Ölen, l. in reinem W. zu 5%; scheidet sich beim Abkühlen aus der wss. Lsg. nicht wieder aus, wenn man dieser 1% freies Guajakol zusetzt. — *Herniol* ist eine Spezialität aus dem Kraut von Herniaria glabra u. den Blättern von Arctostaphylos uvae ursi gegen Nieren- und Blasenleiden. — *Isotachiol* ist ein nach ISAJA bereits in einer Verdünnung von 1 : 500000 antiseptisch wirkendes Silbersalz von noch unbekannter Zus. — *Tinktin* enthält die wirksamen Bestandteile der Heidelbeeren neben Methylenblau und soll als Mittel gegen die Katarrhe der oberen Luftwege Anwendung finden. — *Jodoformium liquidum* ist fl., in W. l. Jodoform, welches an ölsaures Alkali gebunden ist. — *Secacornin* ist ein neuer Name für das Ergotin-KELLER. — *Theobromose* ist eine Bezeichnung für Theobrominlithium. — *Thephorin* ist ein Doppelsalz aus Theobromin und Natriumformiat, weißes, in W. zu 10% l. Pulver, welches 62,5% Theobromin enthält. — *Corosuccin* heißen Mischungen von Sublimat- und Bernsteinsäurelsgg., die als Wundantiseptika empfohlen werden; so soll eine Lsg. von $HgCl_2$ 1 : 20000, welche 2,5% Bernsteinsäure enthält, ebenso stark antiseptisch wirken wie eine 2%ig. reine $HgCl_2$-Lsg. — *Irisol* ist ein nach PIORKOWSKI in seiner Wrkg. dem Lysol gleichwertiges Desinfektionsmittel. — *Migrophen* ist eine Mischung von 10% Lecithin und 90% Chininsulfat. — *Gaudanin* ist eine keimfreie Lsg. von Paragummi in Bzn. und Ä., mit der das Operationsgebiet überzogen werden soll. — *Önase* ist ein dem Levurin nahestehendes Weinferment, welches der zehnfachen Menge frischer Weinhefe entspricht. — *Phenyform* ist das Kondensationsprod. von Phenol und Formaldehyd des DRP. Nr. 157553 (C. **1905**. I. 414). — *Styptogan* (S. 953) besteht nach J. KOCHS aus rund 30% $KMnO_4$, 60% Vaseline und 10% Kieselgur. (Pharm. Zeitung **51**. 313. 4/4. 336. 11/4. 343. 14/4. 374. 25/4. 405. 5/5.) DÜSTERBEHN.

A. Lilienfeld, *Über das neue Schlafmittel Proponal.* Das Proponal (Dipropylmalonylharnstoff) von E. FISCHER u. v. MERING wurde vom Vf. bisher in ca. 150 Einzeldosen bei einigen 20, an den mannigfachen Formen der Schlaflosigkeit leidenden Patienten angewandt. Die Wrkg. war ungefähr doppelt so stark, wie die des Veronals (Diäthylmalonylharnstoffs). Schädliche Nebenwrkgg. wurden bisher nicht beobachtet. (Berl. klin. Wchschr. **43**. 286. 5/3. Gr.-Lichterfelde. Sanat. f. Nervenkranke.) PROSKAUER.

E. M. Houghton, *p-Äthoxyphenylkampforylimid (Kampfenal) als Antipyretikum.* Kampfenal hat keinen Wert als Antipyretikum. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 433—43. 2/4. Detroit. Michigan.) ABDERHALDEN.

Ed. Lücker, *Pulverisiertes Eisen.* Vf. beschreibt die neuerdings industriell erfolgende Pulverisierung von bestem Schmiedeeisen. Die Zerkleinerung der wollpappenartig geformten Platten geschieht zuerst durch Schleifen von je zwei Platten gegeneinander, von denen die obere bewegt wird, dann durch pochwerkähnlich angeordnete Stahlkeulen. Nach der Sichtung hat das fertige Prod. einen Gehalt

von 98,56 % Fe und hält sämtliche Proben des Arzneibuches aus; nur verrät das Verhalten gegen Bleiessig die Ggw. von gebundenem S. Es wäre kein Fehler, wenn bei einer Neuauflage des Arzneibuches in der Angabe, das Bleipapier soll nicht sofort gebräunt werden, das „sofort" durch ganz genaue Zeitangabe ersetzt würde. (Apoth.-Ztg. **21**. 271. 4/4. Berga a. Elster.) Bloch.

A. Astruc und **J. Cambe**, *Der Tolubalsamsirup. Eine neue Vorschrift.* Nach einer kurzen Übersicht über die Veränderungen, welche die Vorschrift zur Herst. des Tolubalsamsirups in den französischen Arzneibüchern seit 1748 erfahren hat, schlagen Vff. vor, den Sirup in der Weise zu bereiten, daſs man den Tolubalsam zuvor fein verteilt und ihn darauf mit h. W. auslaugt. Man löst 50 g Tolubalsam in 100 g 90 %ig. A., trägt in die Lsg. 450 g gereinigten Sand ein und rührt das Gemisch an der Luft, bis der A. verdunstet ist. 500 g dieses granulierten Tolubalsams bringt man in eine am unteren Ende durch einen Wattebausch verschlossene gläserne Einsatzröhre, gieſst langsam sd. W. auf, bis die Kolatur 1000 ccm beträgt, läſst dieselbe erkalten, filtriert sie u. löst in ihr in gelinder Wärme 1800 g Zucker unter Verschluſs auf. Der nach diesem Verf. dargestellte Sirup übertrifft das nach der Vorschrift des 1884er Arzneibuches bereitete Prod. durch stärkeres Aroma und einen um etwa 0,25 % höheren Säuregehalt. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 418—23. 1/5.) Düsterbehn.

Frehse, *Verfälschte Kolakügelchen.* Angeblich 5 % Kolaextrakt enthaltende Kügelchen erwiesen sich bei einem Vergleich mit einem echten, selbst hergestellten Präparat als verfälscht. Ihr Gehalt an Kolaextrakt betrug in Wahrheit nur 0,6 bis 0,7 %; ihre Farbe war durch ein Gemisch von Eosin und Orange II aufgebessert worden. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 377—78. 16/4.) Düsterbehn.

Octave Remeaud, *Über die Zusammensetzung der Tamarindenpasten.* Vf. hat aus indochinesischen Tamarindenfrüchten durch Entfernen der äuſseren Schale u. der Nerven (24,35 %), des faserigen Endocarps (7,76 %) und der Samen (37,07 %) echte Tamarindenpaste (29,31 %) dargestellt und die Zus. derselben (I.) zusammen mit derjenigen von zwei Handelsprodd.. einer gereinigten (II.) u. einer rohen, von den Samen befreiten Paste (III.) ermittelt. 100 g Paste enthielten:

	I.	II.	III.
Trockenextrakt	62,831	73,04	73,035
Gewichtsverlust bei 100°	37,169	26,96	26,965
Asche	2,816	3,259	3,198
In W. unl. Teil	6,246	7,078	12,348
Gesamtacidität als Weinsäure	11,729	15,340	15,888
Freie Weinsäure	5,711	7,034	7,359
P_2O_5	0,248	0,375	0,275
Kaliumditartrat	6,055	7,34	6,575
Andere Säuren, berechnet als Weinsäure	3,603	5,378	5,906
Invertzucker	42,307	34,284	32
Saccharose	0,669	0,46	—
Pektin	0,352	—	1,379

Die selbst dargestellte Paste unterscheidet sich von den beiden Handelsprodd. durch eine etwas geringere Acidität, einen etwas schwächeren Ditartrat- und einen bedeutend gröſseren Invertzuckergehalt. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 424—30. 1/5. Lab. von Bourquelot.) Düsterbehn.

Mineralogische und geologische Chemie.

Waldemar T. Schaller, *Eisenspat und Schwerspat von Maryland.* Der Eisenspat enthielt 62,01 FeO, war also reines Eisencarbonat, lieferte aber $a : c = 1 : 0,8241$, so daſs bei der Gröſse des Unterschieds gegenüber den sonstigen Angaben die kristallographische Unters. absol. reinen Materials für wünschenswert erachtet wird. — Der Schwerspat erschien in der ungewöhnlichen Form nach der Vertikalachse gestreckter Prismen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 364 bis 370. Mai.) ETZOLD.

Fred. Eugene Wright, *Bestimmung der Feldspäte mittels der Brechungsindizes.* Die Methode gründet sich auf die von SCHRÖDER VAN DER KOLK entwickelten Prinzipien. Entsprechend dem Brechungsindex β bei Orthoklas (Or) 1,523, Albit ($Ab_{12}An_1$) 1,536, Oligoklas (Ab_3An_1) 1,545, Andesin (Ab_2An_2) 1,554, Labrador (Ab_1An_2) 1,563, Bytownit (Ab_1An_3) 1,572, Anorthit (Ab_1An_{12}) 1,582 präpariert man sich 7 verschiedene Fll., und zwar für Orthoklas und Albit, indem man Cedernöl ($n_{na} = 1,516$) und Nelkenöl ($n_{na} = 1,532$) mischt, für die anderen Glieder, indem man Nelkenöl mit Zimtöl ($n_{na} = 1,601$) mischt. Bettet man nun einen im Mörser erhaltenen, dünnen Splitter in eine der Fll. und beobachtet bei mäſsiger Vergröſserung und nicht gekreuzten Nicols, indem man das Gesichtsfeld zur Hälfte mit der Hand beschattet, so werden die Brechungsunterschiede zwischen Fl. u. Substanz sofort klar. Besitzt das Mineral stärkere Brechung, so glänzt es an der Schattengrenze stärker als am entgegengesetzten Ende, das Umgekehrte findet statt, wenn die Fl. stärker bricht; ist endlich die Brechung gleich, so erscheint das Mineral glänzend gefärbt, und zwar an der einen Seite rot, an der anderen blau. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 361—63. Mai. Geophys. Lab., CARNEGIE Institute, Washington.) ETZOLD.

Léon W. Collet u. Gabriel W. Lee, *Chemische Zusammensetzung des Glaukonits.* Glaukonit ist in sedimentären Schichten enthalten, entsteht aber auch am Grunde des heutigen Meeres. Jenen Sedimentglaukonit haben CALDERON u. CHAVES (An. Soc. espan. de Hist. nat. **23**. t. 3. 1894) analysiert und auch synthetisch dargestellt, danach müſste sich im Glaukonit FeO : SiO_2 annähernd wie 2 : 5 verhalten. Die Vff. konnten nun von der CHALLENGER-Expedition gesammeltes, vollkommen frisches u. reines Material analysieren u. fanden 47,46 SiO_2, 30,83 Fe_2O_3, 1,53 Al_2O_3, Spur MnO_2, 3,10 FeO, 2,41 MgO, 7,76 K_2O, 7,00 H_2O = 100,09. Der jetzt sich bildende Glaukonit ist also ein Ferrisilikat u. wird erst durch Reduktionsvorgänge zu dem Mineral älterer Sedimente. Vff. konnten in Kammern von Foraminiferenschalen die Glaukonitbildung chemisch und mikroskopisch schrittweise verfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 999—1001. [30/4.*].) HAZARD.

James Furman Kemp, *Das Problem der metallführenden Adern.* Vf. wird durch die Literatur und eigene Beobachtungen zu der Überzeugung gebracht, daſs das juvenile W. sowohl aus der elterlichen M., wie aus überlagernden Gesteinen die Metalle entführt und in verhältnismäſsig kurzer Zeit die Entstehung von Adern bewirkt. Soweit nun letztere in die nicht weit hinabreichende vadose Region sich erstrecken, können sie dem Einflusse der meteorischen Wässer verfallen, welche lösend wirken und lokal sekundäre Anreicherungen verursachen. (Nach Science, N. S. **23**. 14—29; Naturw. Rundsch. **21**. 197—200. 19/4. 209—12. 26/4. 1906. [18/12.* 1905.] New-York. Rede vor der New-York Academy of Science.) ETZOLD.

J. H. Van't Hoff u. **J. d'Ans**, *Untersuchung über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. XLVII. Polyhalit und Krugit bei 83°.* Zum Abschlufs der Unters. von den natürlichen Ca-Vorkommnissen bleibt noch die Berücksichtigung der Tripelsulfate [Polyhalit, $Ca_2K_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, u. Krugit, $Ca_4K_2Mg(SO_4)_6 \cdot 2H_2O$] bei 83° zu erledigen (vgl. S. 75 und 1112). Um zu finden, welche die stabile Ca-Form in jedem Punkt im Innern des Feldes ist, werden die oft erwähnten, Ca-freien, konstanten Lsgg. mit Calciumsulfat zusammengebracht und die bei 83° auftretenden Verwandlungen verfolgt. Auffällig ist die gegen 25° grofse Ausdehnung des Tripelsulfatgebietes. Polyhalit und Krugit treten auf das Gebiet der $CaCl_2$-haltigen Lsgg. über. Direkt bestimmt werden 1. der Grenzpunkt Glauberit-Polyhalit (1000 H_2O, 17,5 Na_2Cl_2, 9 K_2Cl_2, 42,5 $MgCl_2$, 15 $MgSO_4$). — 2. Der zweite Grenzpunkt Glauberit-Polyhalit, wo der $CaSO_4$-Zusatz kaum eine Veränderung hervorruft (1000 H_2O, 43 Na_2Cl_2, 23,5 K_2Cl_2, 7,5 $MgSO_4$, 5,5 Na_2SO_4, 0,08 $CaSO_4$). — 3. Das Zusammentreffen von Glauberit, Polyhalit u. Syngenit im Glaseritfeld (1000 H_2O, 41,5 Na_2Cl_2, 32 K_2Cl_2, 4 $MgSO_4$, 2,5 Na_2SO_4, 0,14 $CaSO_4$). — 4. Der Grenzpunkt Syngenit-Polyhalit (1000 H_2O, 40,5 Na_2Cl_2, 37 K_2Cl_2, 3 $MgSO_4$, 2 Na_2SO_4, 0,14 $CaSO_4$). — 5. Das Zusammentreffen von Syngenit, Polyhalit und Pentasalz im KCl-Felde (1000 H_2O, 40,5 Na_2Cl_2, 38 K_2Cl_2, 2,5 $MgSO_4$, 0,5 Na_2SO_4, 0,14 $CaSO_4$).

Nach Wilson (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **52**. 954; C. **1900**. I. 368) verdrängt bei 25° jedes eintretende Doppelmolekül KCl stets $^1/_5$ Mol. $MgCl_2$. Bei 83° ist $K_2Cl_2 + \frac{1}{3,4}\,MgCl_2 = $ konstant $= 37,3$. Das gilt auch für $CaCl_2$-haltige Lsgg., wenn man $CaCl_2$ statt $MgCl_2$ einsetzt. — Das Zusammentreffen von Polyhalit (Krugit), Pentasalz und Anhydrit im KCl-Felde wird tensimetrisch untersucht. Die Tensionsbest. erlaubt zu kontrollieren, ob zwei Lsgg. einander nahe liegen, und ihre ungefähre Zus. durch Interpolation zu verfolgen. Die untere Krugitgrenze verläuft sehr nahe der unteren Grenze des Diagramms. Auch die obere wird tensimetrisch bestimmt; sie fällt bei 83° fast mit der Karnallit-KCl-Grenze zusammen; das Hinübergreifen in das Gebiet der $CaCl_2$-Lsgg. ist gering, deutet aber eine Reihe von Lsgg. an, aus der sich der schwer darstellbare Krugit erhalten läfst. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 412—19. 3/5. [5/4.*].)

W. A. Roth-Greifswald.

W. Tovote, *Das Pechblende-Vorkommen in Gilpin-County, Colorado.* In der Gegend werden als Biotitglimmerschiefer oder Gneifse zu bezeichnende Gesteine von Graniten, an deren Rande auch Felsite und Pechsteine erscheinen, durchsetzt. Aufserdem bilden dort Hornblendeporphyrite, Andesite, Dasite etc. zahlreiche Gänge u. Decken. Die Erzgänge der Quarzsulfidgruppe, neben denen nur ausnahmsweise flufsspatzinnerzführende mit reichlichem Mangan- und Flufsspatgehalt vorkommen, sind an Schleppungs- u. Durchkreuzungsstellen mit Eruptivgesteinsgängen besonders reich. In 3 parallelen, je 1 m mächtigen, von Gneifs-, Porphyrittrümmern, Quarz, Pyrit, Chalkopyrit, sowie wenig Zinkblende und Enargit erfüllten Gängen ist, und zwar soweit dieselben zwischen 2 gleichfalls parallelen Hornblendeporphyritgängen verlaufen, Pechblende in Knollen von wenigen kg bis zu mehreren t Gewicht gefunden worden. Diese Knollen sind häufig von einem Pyritkupferkiesgemenge umwachsen, welch letzteres einen reichen Gehalt an Au und Ag aufweist, der dem eigentlichen Pechblendepyritgemenge fehlt. Hin u. wieder erscheinen auch Sulfidkörper durch die Pechblende verkittet. Der U_3O_8-Gehalt der letzteren steigt bis 85%, an Menge scheint sie mit der Teufe eher zuzunehmen. Ausgesucht reines Material der Woodgrube gab 25,26 UO_3, 58,51 UO_2, 7,59 Zirkon, 0,22 Cerdioxyd etc. Die Pechblende von Gilpin-Co. führt Ra in unbestimmten Mengen, andere Uranerze von Colorado (Uranotil, Uranocker) haben sich Ra-frei erwiesen. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **54**. 223—24. 5/5.)

Etzold.

A. F. Stahl, *Einiges über die Lagerungsverhältnisse des Erdöles.* (Vgl. Chem.-Ztg. **29**. 665; C. **1905**. II. 787.) Das Erdöl (*Petroleum*) dürfte in den horizontal gelagerten Schichten ausgebreiteter Becken gebildet worden sein; daher mufste sich das ganze Ölquantum auf einer grofsen Fläche verteilt finden, wodurch lokal weder gröfsere Ansammlungen von Öl, noch eine Spannung der Gase ermöglicht wurde. Für die Ergiebigkeit einer Erdöllagerstätte sehr wesentlich sind die den Gesteinsschichten eingelagerten Schichten plastischer Tone; ohne diesen hermetischen Verschlufs ist auf gutes, nicht oxydiertes Öl u. auf Fontänen überhaupt nicht zu rechnen. Wo Mergel u. Schiefertone überwiegend vorhanden sind, dagegen Konglomerate u. Sandsteine fehlen oder nur schwach vertreten sind, ist oft ein sehr gutes Öl, jedoch nur in beschränkter Menge vorhanden. (Chem.-Ztg. **30**. 346. 14/4. Warschau.)
BLOCH.

G. Costanzo und **C. Negro**, *Über die Radioaktivität des Schnees.* Frühere Angaben (ALLAN, KAUFFMANN, RIGHI) werden zusammengetragen. Die Vff. untersuchen in Bologna zwei Monate lang jeden Schnee, frisch, nach einigem Liegen und das Schmelzwasser. Die Phänomene sind sehr verwickelt u. nicht eindeutig. Frisch gefallener, fast augenblicklich gesammelter Schnee ist stark radioaktiv; die Radioaktivität war nach höchstens 2 Stunden fast völlig verschwunden. Auf den Boden gefallener Schnee bewahrt seine Radioaktivität etwas länger als der von den Dächern aufgesammelte. (Physikalische Ztschr. **7**. 350—52. 15/5. [März.] Bologna. St. Ludwigs-Gymn.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. W. Mallet, *Ein Meteorstein von Coon Butte, Arizona.* Der wahrscheinlich Mitte Januar 1904 gefallene Stein wog 2789 g u. hatte D^{16}. 3,471. Mikroskopisch wurde aufser metallischen Teilen Enstatit, Olivin und Maskelynit (?) nachgewiesen. Der Struktur nach gehört der Stein zu den intermediären, breccienartigen Chondriten (Gruppe Cib oder Cgb Brezinas). Nach den Analysen ist auf folgende Zus. zu schliefsen: 44,73 Enstatit, 33,48 Olivin, 6,87 Maskelynit, 8,63 Nickeleisen, 3,03 Eisenrost, 0,76 Schreibersit, 2,14 Pyrrhotit, 0,8 Chromit. Das Nickeleisen besteht aus 88,81 Fe, 10,72 Ni, 0,15 Co, 0,01 Sn und Spuren von Cu, Mn und C. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 347—55. Mai. Univ. of Virginia.) ETZOLD.

George P. Merrill u. **Wirt Tassin**, *Ein neuer Meteorstein von Modoc, Scott County, Kansas.* Der Stein explodierte unter 25 Meilen weit hörbarem Krachen und starker Lichtentwicklung am 2. September 1905, abends 10 Uhr, und fiel in Stücken zur Erde. Gesammelt wurden 15 Fragmente, von denen das gröfste 4,64 kg wiegt, während der ganze Stein mindestens 15 kg gewogen hat. Der Chondrit besteht unter der 1 mm dicken, braunschwarzen Rinde wesentlich aus Olivin und Enstatit, gehört zu BREZINAS Gruppe Cwa u. hat 3,54. Nach der allgemeinen Zus. (TASSIN Analytiker): 6,56 Fe, 0,68 Ni, 0,034 Co, 1,38 S, 0,051 P, 44,13 SiO_2, 15,37 FeO, 0,10 MnO, 1,74 CaO, 26,45 MgO, 2,47 Al_2O_3, Spur K_2O, 0,44 Na_2O ist auf folgende mineralische Zus. zu schliefsen: 4,59 Nickeleisen, 3,79 Troilit, 0,34 Schreibersit, 46,4 Olivin, 29,94 Enstatit, 14,36 andere unl. Silikate. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 356—60. Mai.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Alexander Bernstein, *Schmutzprober für die Milch.* Der App. besteht aus einer eisernen, verzinnten, in der Mitte durchbohrten Platte, die auf den Rand der Milchkanne zu liegen kommt. Die Öffnung der Platte wird mit einem Sieb, dieses wieder mit einer doppelten Watteplatte bedeckt. Auf diese Watteplatte kommt

der Einlauftrichter zu stehen. Man schüttelt den Inhalt der Milchkanne gut durch, gießt $^1/_2$ l Milch heraus in ein anderes Gefäß u. läßt es durch den App. in die Kanne zurückfließen. (Chem.-Ztg. **30**. 441; Apoth.-Ztg. **21**. 356—57. 5/5.) DÜSTERBEHN.

Jacob Petrén, *Schwefelbestimmung im Eisen*. Vf. prüfte die verschiedenen Methoden vergleichend; er teilt sie in 3 Gruppen: 1. solche, bei denen der S direkt zu H_2SO_4 oxydiert wird, ohne ihn erst von Fe zu trennen, mit nachfolgender Wägung als $BaSO_4$; diese Methoden sind genau, aber zeitraubend u. kommen nur für Kontrollbestst. in Betracht. — 2. S wird in H_2S übergeführt, indem man das Eisen in SS. löst und den S nachher bestimmt; das sind die Schnellmethoden, sie sind nicht ganz genau. — 3. S wird nach Lsg. des Fe in Haloiden zu H_2SO_4 oxydiert; diese Methoden sind umständlich und werden praktisch nicht verwendet.

Zu 1. Vf. fand, daß die Oxydation vollständig ist, wenn man zum Lösen Königswasser oder HCl und $HClO_3$ verwendet und nach TAMM das Fe in einem Röhrchen eingeschlossen, zur kochenden Lsg. setzt. — Man fällt $BaSO_4$ am besten u. eisenfrei in der Kälte mit Anwendung einer bedeutenden Menge HCl (5—10 ccm in 200 ccm), läßt 24—48 Stdn. stehen. Die Fällung in der Wärme ist nur dann vollständig, wenn die Lsg. nur kleine Säuremengen (maximal 5—6 ccm in 200 ccm) enthält, es fallen jedoch mehr oder weniger Eisensalze mit. Es lassen sich so Genauigkeiten von 0,002—0,003 % erreichen.

Zu 2. Alle hierhergehörigen Methoden (gravimetrische Oxydation von H_2S durch Br oder H_2O_2; jodometrische u. kolorimetrische) sind mit der gleichen Fehlerquelle, der unvollständigen Überführung des S in H_2S bei der Auflsg. des Eisens, behaftet. Vf. meint, es bilden sich organische S-Verbb., die im geheizten Rohr nicht zersetzbar sind, deren B. unter besonderen Bedingungen aber vermieden werden kann, oder aber Metallsulfide (bei Ggw. von As, W, Mo), deren S sich nicht als Gas verflüchtigt. — Bei der jodometrischen Methode geben verd. Säuren zu niedrige Resultate, weil sich organische S-Verbb. bilden; Vf. benutzt 3 Absorptionsflaschen zum Auffangen des H_2S, eine ist zu wenig, der häufig hinter dem Rohre gefundene S ist durchgegangener H_2S. Richtige Resultate erhält man, wenn man stark kochend mit verd. HCl oder kalt mit konz. HCl löst; im letzteren Falle bilden sich keine organischen S-Verbb., man braucht also kein Glührohr. Vf. nimmt an, daß schon im Eisen organische S-Verbb. enthalten sind, die sich beim Kochen mit SS. spalten. Um richtige Resultate zu erhalten, müßte man bei den Methoden von LEDEBUR, CLASSEN u. LUNGE und WIBORGH rund 10 % als Korrektur hinzufügen, — Bei der WIBORGHschen kolorimetrischen Methode kann man die Fehler ausgleichen, wenn man die eben zur Lsg. angegebene Vorschrift befolgt und sich mit einem Normaleisen von der entsprechenden Eisensorte eine Skala macht. Hauptbedingung ist hier feine Verteilung des Eisens, so daß beim Lösen heftige Rk. erfolgt. Um zu verhindern, daß beim Kochen Graphitteilchen sich am Läppchen niederschlagen, schiebt man nach dem Vorschlage SILFERLINGs eine Filtrierpapierscheibe dazwischen. Sobald die Probe gelöst ist, unterbricht man das Kochen, damit sich kein W. auf dem Läppchen kondensiert. Je nach dem S-Gehalt der Probe wägt man 0,8 g Eisen für 0,01 %, 0,4 g für 0,01—0,025 %, 0,2 g für 0,025—0,05 % ein; die Behauptung, daß der S-Gehalt im gepulverten Eisen abnimmt, ist nach Verss. des Vfs. irrig. Seine jodometrische und WIBORGHs Methode stimmen in den Resultaten sehr genau überein. (Stahl u. Eisen **26**. 544—45 nach Jernkontoret Annaler **1905**. 1/5.) BLOCH.

H. Cormimboeuf, *Zur Untersuchung des offizinellen Bromkaliums*. Der hauptsächlichste Nebenbestandteil des Bromkaliums ist KCl. Die Trennung beider Salze ist sehr umständlich, weshalb Vf. ein indirektes Verf. anwendet. Nachdem man

mit den bekannten Rkk. sich von der Abwesenheit von Sulfaten, Carbonaten, Nitraten, Jod, Na u. Ca überzeugt hat, schmilzt man 2,5—3 g der Probe in einem Pt-Tiegel, wägt von der so getrockneten Probe genau 2 g ab, fällt in salpetersaurer Lsg. durch $AgNO_3$, filtriert und wäscht mit salpetersäurehaltigem W. aus, da mit reinem W. AgBr stets trübe läuft. Den Nd. verascht man und glüht ihn bis zum Schmelzen. Da 2 g reines KBr 3,1596 g AgBr, 2 g reines KCl 3,8523 g AgCl liefern, benutzt Vf. die Erhöhung des Ag-Nd. durch 0,1% KCl um je 0,006927 g zur Berechnung des KCl-Gehalts und gibt eine Tabelle, aus der dieser Gehalt abgelesen werden kann. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 131—34. 15/4.) Woy.

C. Chester Ahlum, *Bestimmung der Natriumphosphate.* Dinatriumphosphat u. Trinatriumphosphat sind gegen Methylorange alkal., während Mononatriumphosphat neutral ist. Jedes der beiden ersteren Salze kann deshalb durch Titration mit $^1/_{10}$-n. HCl bestimmt werden. Da die Einw. der S. den Gleichungen:

$$HCl + Na_2HPO_4 = NaH_2PO_4 + NaCl,$$
$$2HCl + Na_3PO_4 = NaH_2PO_4 + 2NaCl$$

entspricht, so ist 1 ccm $^1/_{10}$-n. HCl gleich 0,0082 g Na_3PO_4 und 0,0142 g Na_2HPO_4. Wird in eine Lsg. von Trinatriumphosphat CO_2 eingeleitet, so wird dieses entsprechend der Gleichung:

$$CO_2 + 2Na_3PO_4 + H_2O = 2Na_2HPO_4 + Na_2CO_3$$

in Dinatriumphosphat und Natriumcarbonat übergeführt. Da die gebildete Menge Natriumcarbonat dem Trinatriumphosphat direkt proportional ist, kann letzteres Salz in Gemischen mit Dinatriumphosphat folgendermaßen bestimmt werden:

2 g des Salzgemisches werden in W. gelöst und CO_2 eingeleitet, bis die Rk. vollendet ist (10—15 Min. lang). Die Lsg. wird dann zur Trockne verdampft und Na_2CO_3 im SchröttERschen App. bestimmt. Die entwickelte Menge CO_2 multipliziert mit 7,4545 gibt die in dem Gemisch vorhandene Menge Trinatriumphosphat. 1 g des Salzgemisches wird in W. gelöst und mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert. Die Anzahl ccm, die für das Trinatriumphosphat erforderlich ist, wird gefunden durch Division der vorher ermittelten Menge Trinatriumphosphat (in g) mit 0,0164 ($2 \times 0,0082$). Die Differenz zwischen der so berechneten Zahl u. der bei der Titration ermittelten ist die für Dinatriumphosphat erforderliche Menge HCl, die mit 0,0142 multipliziert, den Gehalt des Salzgemenges an Dinatriumphosphat ergibt. Enthält das ursprüngliche Gemisch Na_2CO_3, so muß dieses vorher bestimmt u. bei den Bestst. berücksichtigt werden.

Wird eine Na_2HPO_4 u. Na_3PO_4 enthaltende Lsg. angesäuert und dann durch Zusatz von überschüssigem Na_2CO_3 neutralisiert, so wird eine Lsg. erhalten, die Na_2HPO_4 und Na_2CO_3 enthält. Wird das Salzgemisch vor und nach der Behandlung titriert, so ist die von den Phosphaten verbrauchte Menge S. nach der Behandlung geringer als vor derselben. Die Differenz ist der vorhandenen Menge Na_3PO_4 direkt proportional. Die beiden Phosphate können deshalb auch auf folgende Weise bestimmt werden:

0,5 g werden in 50 ccm W. gelöst und mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert. 1 g des Gemisches wird in 50 ccm W., das einen Tropfen Methylorange enthält, gelöst, HCl in geringem Überschuß zugesetzt und die Lsg. 10 Minuten lang gekocht. Darauf wird Na_2CO_3 im Überschuß zugefügt und die Lsg. durch Kochen so weit als möglich konz. Sie wird dann in eine Platinschale übertragen, auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft, vollkommen getrocknet und gewogen. Die M. wird dann unter Vermeidung von Verlusten mit einem Porzellanpistill zerrieben und in der Hälfte CO_2 im SchröttERschen App. bestimmt. Die andere Hälfte des festen

Rückstandes wird in 50 ccm W. gelöst u. mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert. Die Anzahl ccm $^1/_{10}$-n. HCl, die für das Dinatriumphosphat erforderlich sind, wird erhalten, wenn man die für das Trinatriumphosphat erforderliche Menge von der bei der ersten Titration erhaltenem Anzahl ccm abzieht. Die Genauigkeit der Bestst. hängt von der Genauigkeit ab, mit der Na_2CO_3 bestimmt worden ist. Enthält das ursprüngliche Salzgemisch Alkalicarbonate, so müssen diese im SCHRÖTTERschen App. bebestimmt und die Titration entsprechend korrigiert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 533—37. April. Philadelphia. Lab. of GEO. W. LORD Company.)

ALEXANDER.

C. A. Browne jr., *Die Analyse von Zuckergemischen*. Für die *Trennung von Zuckergemischen* empfiehlt Vf. eine Methode, die auf dem folgenden Prinzip beruht: Die verschiedenen reduzierenden Zuckerarten, die aus FEHLINGscher Lsg. dieselbe Menge Cu reduzieren, stehen in einem konstanten Verhältnis zueinander. Bestimmt man in einem Gemisch reduzierender Zucker den Gesamtgehalt an reduzierendem Zucker als Dextrose u. die Polarisation (VENTZKE), so kann in einem Gemisch zweier reduzierender Zucker A u. B der Gehalt an jedem einzelnen Zucker mit Hilfe der folgenden Formeln berechnet werden: Ist x der Prozentgehalt an A, y der Prozentgehalt an B, a das Verhältnis des Reduktionsvermögens des Zuckers A zu dem der Dextrose, b das Verhältnis des Reduktionsvermögens des Zuckers B zu dem der Dextrose, R der Gesamtprozentgehalt an reduzierendem Zucker als Dextrose, so ist:

$$\text{I.}\quad ax + by = R.$$

Die Polarimeterzahl eines Zuckergemisches ist gleich der Summe der Polarimeterzahlen jedes einzelnen der vorhandenen Zuckerarten. Die Polarimeterzahl (VENTZKE) irgend eines Zuckers ist gleich dem Prozentgehalt, multipliziert mit einem Polarisationsfaktor, der gefunden wird durch Division des spezifischen Drehungsvermögens mit dem spezifischen Drehungsvermögen des Rohrzuckers (+66,5). Ist α der Polarisationsfaktor des Zuckers A, β der Polarisationsfaktor des Zuckers B, P die Polarimeterzahl (VENTZKE) des Gemisches, so ist:

$$\text{II.}\quad \alpha x + \beta y = P.$$

Aus den Formeln I. und II. ergibt sich:

$$x = \frac{bP - \beta R}{\alpha b - a\beta} \qquad \text{und:} \qquad y = \frac{R - ax}{b}.$$

Mit Hilfe dieser Formeln hat Vf. in bekannten Gemischen die gewöhnlichen reduzierenden Zucker, Dextrose, Lävulose, Galaktose, Xylose u. Arabinose, bestimmt. Die Reduktionskonstanten der genannten Zucker wurden experimentell wie folgt ermittelt: Lävulose zu Dextrose = 0,915, Galaktose zu Dextrose = 0,898, Xylose zu Dextrose = 0,983 u. Arabinose zu Dextrose = 1,032. Das Reduktionsvermögen wurde nach der ALLIHNschen Methode bestimmt. Die Angabe anderer Autoren, daſs das Reduktionsvermögen eines Zuckers in Gemischen durch die Ggw. eines anderen Zuckers beeinfluſst würde, fand Vf. nicht bestätigt. — Im einzelnen wird die Anwendung der angegebenen Methode für die Trennung von Lävulose und Dextrose, Dextrose u. Galaktose, Lävulose u. Galaktose, Lävulose und Arabinose, Xylose und Arabinose und die Best. von Dextrose, Lävulose u. Rohrzucker in Gemischen dieser drei Zucker beschrieben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 439—53. April. Lab. of the Louisiana Sugar Exp. Stat.)

ALEXANDER.

Rudolf Kunz und **Franz Adam**, *Über das Vorkommen von Äpfelsäure und Citronensäure in Früchten und Fruchtsäften*. (Vgl. KUNZ, Z. Österr. Apoth.-V. **43**. 749; C. **1905**. II. 791 und KŘIŽAN und PLAHL, S. 1290.) Vff. haben die Frucht-

säfte, bezw. -marmeladen von Erdbeeren, Holunderbeeren, Heidelbeeren, Preißelbeeren, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Kirschen, Aprikosen, Pfirsichen u. Pflaumen auf ihren Gehalt an Weinsäure, Citronensäure und Äpfelsäure untersucht und folgendes festgestellt. Weinsäure wurde in den aufgezählten Früchten nicht gefunden. Äpfelsäure fehlt in den Erdbeeren, Holunderbeeren, Preißelbeeren, Johannisbeeren und Pfirsichen, Citronensäure in den Kirschen und Pflaumen. In den Früchten, in denen Äpfelsäure neben Citronensäure vorhanden ist (Heidelbeeren, Stachelbeeren, Aprikosen), überwiegt die Citronensäure. Kirschen und Pflaumen enthalten nur Äpfelsäure. — Es empfiehlt sich, die Gesamtsäure in den äpfelsäurefreien Fruchtsäften und Marmeladen in Zukunft als Citronensäure anzugeben. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 243—44. 5/5. Wien. K. K. allg. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel.) DÜSTERBEHN.

R. Hefelmann, P. Mauz u. F. Müller, *Über Himbeerrohsäfte aus dem Jahre 1905.* Die vorläufige Mitteilung (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 261—62; C. **1905**. II. 791), daß die Unters. von 18 Himbeersäften aus dem Jahre 1905 auffallend niedrige Kennzahlen ergeben hatte, und daß dadurch die SPAETHschen Grenzzahlen nicht maßgebend sein könnten, war besonders deshalb erfolgt, um die Chemiker bei Beurteilung von Himbeersäften in gerichtlichen Fällen vor unangenehmen Überraschungen seitens der Verteidigung zu schützen. Außer den SPAETHschen Zahlen beanstandet Vf. auch das JUCKENACKsche Verf. der Rückberechnung des Rohsaftes aus dem Sirup. Auch kann die von LUDWIG (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **11**. 212—22; C. **1906**. I. 1291) aufgestellte Vermutung, daß die Hygroskopizität der Asche Schuld sei an der Unsicherheit der Umrechnung auf % der Asche u. der Beziehung der Alkalität auf die Asche, nicht richtig sein, da sich genaue Wägungen durch geeignete Maßregeln leicht erreichen lassen. Ferner sei seine Berechnung des zuckerfreien Extrakts aus der ermittelten Aschenalkalität bei den gewöhnlich zur Unters. vorliegenden Sirupen unsicher und außerdem vollkommen überflüssig, da die Differenzen in den Alkalitäten reiner und verfälschter Sirupe größer sind als in den zuckerfreien Extrakten, und die Best. der Aschenalkalität des Sirups zur Beurteilung völlig ausreicht.

Im zweiten Teile der Arbeit weist Vf. auf den Unterschied hin, welchen frische u. bereits angegorene Beeren bei der Pressung erfahren. Während des Transportes der Beeren tritt durch Gärung ein Verlust ein, der zwischen 3—7% schwankt, worauf bisher bei der Beurteilung nicht genügend Rücksicht genommen worden zu sein scheint. Dagegen sind Unterschiede in der Zus. der Säfte aus Vor- u. Nachpresse sehr gering, wie auch bereits BAIER gezeigt hat (S. 504). Die nun folgenden Analysen von 50 Himbeerrohsäften einwandsfreier Herkunft von 1905 zeigen Schwankungen im Extrakt von 2,89—4,94 (Mittel 4,09), in der Asche von 0,312 bis 0,505 (Mittel 0,430), in der Alkalität von 4,50—6,90 (Mittel 5,61) ccm n. S. und in Alkohol von 1,23—4,26% (Mittel 2,94%). Bei Berücksichtigung aller bekannt gewordenen Analysen (152) aus dem Jahre 1905 erhält man folgende Zahlen: Extrakt 2,70—5,25 (Mittel 4,26), Asche 0,312—0,602 (Mittel 0,450), Alkalität 3,92—7,64 (Mittel 5,65), Alkohol 0,96—4,26 Mittel 2,77). Beide Zahlenreihen nähern sich sehr u. es empfiehlt sich daher, für die Fruchtsaftstatistik nur Zahlen von Durchschnittsproben aus großen Beerenlieferungen aufzunehmen.

Die nun folgenden Analysen von Sirupen aus 1905er Rohsäften, welche nach den Vorschriften des Arzneibuches fabrikmäßig hergestellt waren (7 Rohsaft + 13 Zucker) ergaben Asche 0,135—0,208% (Mittel 0,172), Alkalität 1,75—2,80 (Mittel 2,18) ccm, Alkalitätszahl 11,49—13,87 (Mittel 12,72), freie S. 0,415—0,623% (Mittel 0,514), Gärungsalkohol 0,74—1,28% (Mittel 0,92). Vf. möchte keine Grenzzahlen für die Beurteilung von Himbeersirupen aufstellen, hofft aber auf Abhilfe nur von

Vereinbarungen der Industrie auf die verschieden gehandhabte Ergänzung des Verdampfungsrückstandes beim Einkochen. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 141—55. 30/4. [28/4.] Lab. von HEFELMANN. Dresden A.) DITTRICH.

R. Kayser, *Die Säuren des Himbeersaftes.* Infolge der in der Literatur herrschenden Unklarheit, ob Himbeersaft nur Äpfelsäure oder auch Citronensäure enthält, untersuchte Vf. einen durch A. konservierten Himbeersaft aus Waldhimbeeren des Bayrischen Waldes u. erhielt folgende Zahlen für 100 ccm: Weinsteinsäure 0,180 und 0,220 g, Citronensäure 0,655 und 0,756 g, Äpfelsäure (als Differenz) 0,300 und 0,220 g, flüchtige S. (als Essigsäure berechnet) 0,045 und 0,060 g. Ob Citronensäure im Himbeersaft vorherrscht, wie es nach dieser Analyse zu sein scheint, müssen weitere Unterss. ergeben. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 155—58. 30/4. [20/4.] Nürnberg.) DITTRICH.

P. Soltsien, *Margarine mit unverseifbaren Zusätzen.* Zwei Proben Margarine mit den Bezeichnungen a) „*Pflanzenmargarineschmalz*, ausschließlich hergestellt aus Pflanzenfett, ohne W." und b) „*Pflanzenmargarine*, ausschließlich hergestellt aus Pflanzenfett; wasserhaltig", zeigten folgende Zus.:

Probe	a.	b.
Farbe	buttergelb	buttergelb
Konsistenz	wie die einer etwas festen Butter	etwas weicher als a.
Geschmack	sehr angenehm	weniger angenehm als a.
Beständigkeit	noch nach 1 Monat nicht ranzig	schneller ranzig als a.
Fett (und Farbstoff)	98,58%	82,59%
Wasser	1,23 „	13,46 „
Kochsalz	0,03 „	1,95 „
Mineralstoffe, Eiweiß und reduzierender Zucker	0,16 „	2,00 „
Verseifungszahl	254,5 „	wie a.
Eiweiß	—	0,87%

Der im Fett vorhandene Farbstoff wurde durch HCl gerötet und durch Zinnchlorür reduziert. Das Fett der beiden Margarineproben zeigte beim langsamen Erkalten nicht die sonst beobachtete charakteristische Struktur, offenbar weil das Fett mit etwa 2% eines unverseifbaren wachsartigen Stoffes versetzt war. Bei der Verseifung des Fettes mit alkoh. KOH nach BÖMER wurden aus der mit W. verd. Seifenlsg. 1,92% einer Substanz, F. 50°, abgeschieden. Die Natur derselben ließ sich nicht feststellen. Vielleicht steht diese Beobachtung eines Wachszusatzes zu Margarine mit den von PELLERIN-Paris angegebenen Verff. in Zusammenhang. Ein Zusatz von unverseifbarem, verdaulichem Japanwachs wäre kaum zu beanstanden, ein solcher von Bienenwachs bis 5% erscheint nach Vf. schon weniger statthaft, u. etwaige Zusätze von Ceresin oder Paraffin wären zweifellos als Verfälschung aufzufassen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 109—10. Mai. Görlitz.) ROTH-Breslau.

Ferdinand Kopecky, *Zur Frage des chromierten Hautpulvers.* Vf. bespricht die verschiedenen empfohlenen Verff. zur *Gerbstoffbest.* mit und ohne Hautpulver und berichtet über eigene Verss. und Unterss. anderer Forscher mit chromiertem Hautpulver (vgl. Vf., Collegium **1904**. 211. 217; C. **1904**. II. 921). Er kommt zu dem Schlusse, an Stelle der gegenwärtigen offiziellen Methode die Chromhautpulvermethode in der von ihm abgeänderten Form zur Annahme den Mitgliedern der

International Association of Leather Trades Chemists zu empfehlen. Bezüglich der Bereitung des Chromhautpulvers und der praktischen Ausführung des Verf. sei auf das Original verwiesen. (Collegium **1906**. 97—100. 24/3. 101—8. 31/3. 110—16. 7/4. 117—24. 14/4. und 125—26. 21/4. [16/3.] Leeds. Leather Ind. Department of the Univ.) ROTH-Breslau.

L. S. Munson, *Die Prüfung von Schreibtinten.* Vf. berichtet über Tinten amerikanischer Fabriken. Einige der untersuchten Tinten erwiesen sich als ungeeignet für die Verwendung zu Dokumenten. Das United States Treasury Dep. verlangt für die Lieferung an Behörden eine Tinte, die im Liter 23,4 g Gerbsäure, 7,7 g Gallussäure, 30 g Ferrosulfat, 10 g Gummi arabicum, 25 ccm verd. HCl und 1 g Carbolsäure enthält. Eine solche Tinte, deren D. ca. 1,0360 beträgt, und die ca. 0,60% Fe enthält, entspricht allen Erfordernissen einer guten Dokumententinte. Auch einige spezifisch leichtere Tinten erwiesen sich als vollkommen befriedigend für Dokumentierungszwecke, doch hält Vf. eine Herabsetzung der Ansprüche nicht für ratsam. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 512—16. April. Bureau of Chemistry. U. S. Dep. of Agr. Contracts Lab.) ALEXANDER.

Technische Chemie.

Heinrich Reif, *Probestecher für Saturationsschlamm.* Da die Schlammproben von ein und derselben Presse Polarisationsdifferenzen bis zu 0,6% aufweisen, ist sorgfältige Probenahme hier unerläſslich. Vf. bedient sich eines aus einem 3 cm weiten, 40 cm langen, am Stechende etwas nach innen umgebogenen Rohr hergestellten Stechers. Die herausgestochenen Proben werden in eine verschlieſsbare Sammelbüchse entleert. Man steckt den Stecher, das stumpfe Ende nach unten, in das im Büchsendeckel befindliche, etwas über 3 cm weite Loch u. stöſst die Probe mit einer passenden hölzernen Stange aus. Diese Stange trägt beim Griff eine mit Blech beschlagene, ringförmige Erweiterung, die gleichzeitig als Verschluſs der Deckelöffnung dient. Eine Berührung des Schlammes mit einem durch Zucker verunreinigten Körper wird so vollständig vermieden. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 190. Marasesti.) MACH.

Friedrich Wilhelm Dünkelberg, *Die Reinigung des Wassers für kommunale, häusliche und gewerbliche Zwecke, besonders auch für Brauereien.* Das hierfür konstruierte Filter (DRP. 165414 und Österr. Pat. 21476) besteht aus einem äuſseren Cylindermantel, in dem ein zweiter Cylinder angeordnet ist, dessen Wandungen von zahlreichen, mit reinem, feinkörnigem Kies gefüllten Drainröhren wagerecht durchbrochen sind. Diese lassen das W., das in dem zwischen beiden Cylindermänteln enthaltenen Filtermaterial gereinigt wird, in einen unteren Cylinder gelangen, von dessen Boden es nach Bedarf abflieſsen kann. Das Rohwasser gelangt erst in eine Verteilungsrinne, gibt hier suspendierte Teile ab und dringt in vertikal stehende, geschlitzte Rohre ein, aus denen es in das aus Koks- u. Sandschichten bestehende Filtermaterial eindringt; auch in den Drainrohren findet eine mechanische Vorreinigung statt. Der Koks soll NH_3, H_2S, Salze etc. u. die „überaus schädlichen, gel., organischen Stoffe“ absorbieren; dieselben werden im Koks unter Mithilfe aërober Bakterien chemisch-biologisch zers., oxydiert u. mineralisiert, bezw. hygienisch unschädlich gemacht. Die hinter der Koksschicht vorhandene feine Sandschicht bildet ein mechanisches Hindernis gegen allzu rasches Abflieſsen und verursacht das längere Verweilen des W. in der Koksschicht. Eisensalze, die im Grundwasser vorkommen, lassen sich vor der Filtration durch Zusatz von etwas

Kalkwasser beseitigen. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 223—26. 5/5. 1906. [Okt. 1905.] Wiesbaden.) PROSKAUER.

F. R. O'Shaughnessy, *Über eine einfache Methode zur Kontrolle der Wirkung von Abwasserreinigungswerken.* Vf. teilt einige Beobachtungen über die Einw. von gereinigtem Abwasser auf einen Fluſs mit und kommt zu dem Schluſs, daſs zur Feststellung eines ungünstigen Einflusses von Abwässern auf die Vorflut die chemische Unters. der Abflüsse nach den üblichen Verff. nicht genügt; man muſs vielmehr feststellen, ob der Vorfluter geeignet ist, das aufgenommene Abwasser zu verdauen, u. es sind deshalb in erster Linie genaue Unterss. der Wasserbeschaffenheit des Flusses oberhalb u. unterhalb der Abwasserkläranlagen erforderlich. Vf. zeigt dies an einigen Beispielen. Er bestimmt das Albuminoid-NH_3 und das während 4 Stdn. vom W. aufgenommene O-Quantum (Oxydierbarbeit nach englischem Verf.). — In der dem Vortrage sich anschlieſsenden Diskussion wurde hervorgehoben, daſs die Unters. des Vorfluters allein nach dem Vorschlage des Vfs. zu einer Beurteilung nicht immer genügt. Von einigen Rednern wird empfohlen, die Fäulnisfähigkeit des Fluſswassers durch direkte Verss. zu prüfen. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 348—50. 30/4. [15/3.*] Birmingham.) PROSKAUER.

J. H. Vogel, *Mitteilungen des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker. Abwasser.* Die Zusammenstellung beschäftigt sich mit *Abwasser aus Papierfabriken*, Ablaugen und Abwasser der Sulfitzellstofffabriken, sowie Ablaugen der Natronzellstofffabrikation. Es werden Analysen der Abgänge aus der Lumpenwäscherei und von Ganzstoffholländern, der Abläufe von den Papiermaschinen und aus Sammelbehältern mitgeteilt. Vf. schlieſst aus den Zahlen, daſs im Durchschnitt je 1 cbm dieser Abwässer aus der betreffenden Papierfabrik dem Vorfluter etwa die gleiche Menge gel. organ. Stoffe zuführt, wie in 2 cbm städtischer Spüljauche enthalten sind. Erstere unterscheiden sich aber von letzterer durch das Fehlen stinkender Fäulnisprodd. Er bezeichnet sie daher als „harmlos", wobei vorausgesetzt ist, daſs der Chlorkalkgehalt oder die Menge der sonstigen Bleichmittel in dem Abwasser nicht höher ist, als daſs die Verdünnung im Vorfluter auch bei niedriger Wasserführung genügt, um jeden Schaden für Fischzucht oder Pflanzenleben (Stauwiesen) auszuschlieſsen. Die Ausschlieſsung aller suspendierten Stoffe ist durchaus erforderlich.

Die *Reinigung der Sulfitablaugen* ist bisher noch nicht gelungen. Vf. gibt einen Überblick über den augenblicklichen Stand der Sulfitablaugenreinigung u. hält als das noch am meisten geeignete Verf. die biologische Reinigung unter Benutzung eines angeblich von ihm empfohlenen Faulraumes.

Während bis jetzt ein einwandfreies Verf. zur rationellen Verwertung der eingedampften Sulfitablaugen noch nicht besteht oder in der Praxis noch nicht hinreichend erprobt wurde, gelingt dies bei den bei der *Natronzellstofffabrikation abfallenden Laugen* zum gröſsten Teil, so daſs die resultierenden Abwässer weit weniger konz. sind und einer rationellen Reinigung weit weniger Schwierigkeiten bereiten, als die Sulfitablaugen. Man dürfte diese unter Umständen auch durch das biologische Verf. unter Verwendung eines Faulraumes, der zugleich als Stofffänger eingerichtet wird, erreichen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 748—53. 27/4. Berlin.) PROSKAUER.

Hugo Krause, *Beiträge zur Chemie der Sulfitzelluloseablauge.* Vf. konnte im allgemeinen bei der Unters. der Aschaffenburger Ablauge die bei derselben Ablauge von LINDSEY u. TOLLENS (LIEBIGs Ann. **243**. 341) erhaltenen Resultate bestätigen. Die Ablauge reduziert FEHLINGsche Lsg., was sowohl durch die Ligninderivate wie auch die den Kohlehydraten des Holzes entstammenden Zuckerarten

bedingt ist. Man kann aber den Zucker (bis zu 0,5%) direkt in der Ablauge mit dem allerdings weit weniger empfindlichen NYLANDERschen Reagens nachweisen, da die Ligninderivate der Ablauge darauf nicht einwirken. Zur Best. des Zuckers wurden 50 ccm Ablauge mit etwas überschüssigem, grob gepulvertem $BaCO_3$ auf dem Wasserbade bis zur breiartigen Beschaffenheit eingedampft, mit 60 ccm 90%ig. A. übergossen, einige Augenblicke gekocht und unter Zusatz von ausgeglühtem Seesand extrahiert. Zum Nachweis von *Furfurol* bringt man einen Tropfen Ablauge auf frisch hergestelltes Anilinacetatpapier. Bei MITSCHERLICH-Ablauge sieht man in der ersten Minute so gut wie gar keine und nach 3—4 Minuten eine nur ganz schwache Rosafärbung (bis 0,01% Furfurol), bei RITTER-KELLNER-Ablauge dagegen einen deutlich roten, immer intensiver werdenden Fleck (0,04% Furfurol), so daſs man auf diesem Wege beide Ablaugen unterscheiden kann.

Zur Best. der *Pentosane* wurden 20 ccm Ablauge mit wss. HCl zu 100 ccm 12%ig. HCl enthaltender Lsg. aufgefüllt und nach dem von PAROW abgeänderten TOLLENSschen Verf. das Furfurol destilliert. Ebenso wurden zur *Pentosenbest.* 50 ccm der pentosanfreien Gesamtzuckerlsg. mit konz. HCl zu 100 ccm 12%ig. HCl aufgefüllt und das Furfurol destilliert. Die Differenz aus Gesamtzucker und Pentosen wurde als Hexosen berechnet. Die *Ligninsubstanzen* liefern bei der Dest. mit 12%ig. HCl kein Furfurol. Bei Gärverss. mit Hefe ergaben RITTER-KELLNERsche Ablaugen zwischen 0,5—0,7, MITSCHERLICHsche Laugen nur 0,12 Vol.-% A. Die Menge der *Hexane* wurde durch Ermittlung der Menge der Hexosen, d. h. der Differenz von Gesamtzucker und Pentosen vor und nach der Hydrolyse bestimmt. Von den Pentosen handelt es sich hauptsächlich um *Xylose*, wie durch die Darst. des Doppelsalzes von $CdBr_2$ u. xylonsaurem Kadmium nach BERTRAND (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 5. 545) nachgewiesen werden konnte. Auf Grund der Best. der einzelnen Zuckerarten als Hydrazone, Osazone etc. ergibt sich die Zus. der Ablaugen folgendermaſsen:

	MITSCHERLICH-Ablaugen	RITTER-KELLNER-Ablaugen
Gesamtzucker . . .	1,48 %	1,47 %
Pentosen	0,47 „	0,41 „
Mannose	0,48 „	0,48 „
Galaktose	0,01 „	0,01 „
Dextrose	— „	Spur
Fruktose	0,28 „	0,25 %

Zum Nachweis der Fruktose diente die SELIWANOFFsche Rk. (Wien. Akad. Ber. 97. II. 534), ferner wurde das für Fruktose charakteristische Osazon mit α-Methylphenylhydrazin nach NEUBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 959; C. 1902. I. 860) dargestellt.

Während LINDSEY und TOLLENS bei Einw. von Br. auf mit HCl angesäuerte Ablauge eine Verb. $C_{24}H_{28}Br_4SO_{11}$ erhielten, entsteht beim Eintragen von Chlorkalkbrei in mit HCl stark sauer gehaltene Ablauge, Absaugen des Niederschlages, wiederholtes Behandeln mit HCl, Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Äther und Trocknen des erhaltenen Produktes eine *Verbindung* wohl der Formel $C_{24}H_{29}ClSO_{12}$, ein hellrötlichbraunes, geruchloses Pulver, ll. in W., fast unl. in A. und Ä. Ihre Löslichkeit in W. wird, wie anscheinend die aller Ligninderivate, durch HCl vermindert, in A. dagegen erhöht. — Eine entsprechende Jodverb. lieſs sich nicht gewinnen. — Durch Kochen mit verd. KOH lieſs sich bei der Aschaffenburger RITTER-KELLNERschen Ablauge schon der gröſste Teil der Schwefels abspalten, ohne daſs eine stärkere Zers. eintrat, wie STREEB (Inaug. Diss. Göttingen 1892) es gefunden hatte. Während die *Ligninsulfosäure* der Aschaffenburger Ablauge 5,5—6%

S enthält, fand Vf. nach dem Kochen mit verd. KOH 1,73% S (unter Berücksichtigung des Aschengehaltes ber.) und 4,7% Asche. Die analysierte Substanz war wahrscheinlich ein Gemenge aus viel Ligninsäure u. wenig Ligninsulfosäure. (Die Chem. Ind. **29**. 217—27. 1/5. Kiel.) ROTH-Breslau.

F. Strohmer u. **R. Salich**, *Über Zuckerzersetzungen im Zuckerrübenbrei. Ein Beitrag zur Frage der unbestimmten Verluste bei der Diffusion.* Unter Verwendung sehr verschiedenartigen Materials wurde zu ermitteln gesucht, ob im Rübenbrei eine Zuckerzers. eintritt, wenn er durch kürzere oder längere Zeit ohne Konservierungsmittel sich selbst überlassen bleibt. Die Unterss. ergaben, daſs nach 4-stdg. Stehen bei einer für Enzym- und Bakterienwrkgg. günstigen Temperatur keine Zerss. festzustellen waren, wohl aber nach 24-stdg. Stehen. Die Resultate können ferner als weitere Stütze dafür dienen, daſs die mit der *Rübe* in die Diffusionsbatterie gelangenden Enzyme und Mikroorganismen bei dem üblichen Diffusionsbetriebe keine *Zuckerverluste* verursachen können. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 165—68. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Vereins f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

K. Schimke, *Fleckenbildung durch Reduktion des Farbstoffs.* In einer Wollwarenfabrik zeigte sich öfter der Übelstand, daſs Tuch, welches mit Schwefelsäure carbonisiert, dann einbadig mit gelben, roten, blauen Säurefarbstoffen unter Zusatz von Schwefelsäure und Glaubersalz silbergrau gefärbt war, nach dem Färben und Trocknen grüne Flecke zeigte. Die Unters. ergab, daſs diese grüne Färbung immer erzeugt wurde, wenn man das gefärbte Tuch mit $SnCl_2 + HCl$ behandelte, offenbar infolge Zerstörung des roten Farbstoffs durch Reduktion. In der Tat lieſs sich in den grünfleckigen Stellen Zinn nachweisen. Die fernere Unters. ergab, daſs der Bleimantel der Centrifuge, in welcher die gesäuerte Ware ausgeschleudert worden war, zinnhaltig war. Nach Beschaffung eines Mantels aus reinem Blei für die Centrifuge verschwand der Übelstand der Fleckenbildung. (Färberzeitung **17**. 137 bis 138. 1/5.) PRAGER.

Franz Erban, *Ein roter Farbstoff der Indigogruppe* (*Thioindigorot B von Kalle & Co.*) (Vgl. WIRTHER, S. 1353.) Nach Ansicht des Vfs. ist es unzweckmäſsig, *Thioindigorot* mit Indigo zusammen in einer Küpe zu färben, und zwar wegen des wesentlich verschiedenen Verhaltens dieser beiden Körper. Während Indigoweiſs die Faser einfach imprägniert, wird der Leukokörper des Thioindigorot gleichzeitig anfärben und somit die von letzterem fixierte Menge nicht nur von der Konzentration der Küpe, sondern auch von der Dauer der Behandlung abhängig sein. Dies muſs zu Schwankungen in der Zus. des Bades und in der erzielten Nuance führen. Dagegen könnte man Thioindigorot zuerst färben und dann in einer neuen Küpe Indigo auffärben, oder auch den Indigo zuerst färben und dann das Thioindigorot mit Schwefelnatrium auffärben. (Färberzeitung **17**. 138—39. 1/5. Wien.) PRAGER.

H. Mittler u. **R. Lichtenstern**, *Transparente und milchige Paraffine.* Ein durchaus milchiges Paraffin enthielt bei der Best. nach HOLDE nur 94—96% Paraffin; die äth.-alkoh. Lsg. hinterlieſs beim Abdestillieren fl. Öl. Andererseits lieſsen sich transparente Paraffinsorten verschiedener FF. durch Zusätze von z. B. raffiniertem Petroleum, Kompressoröl, raffiniertem Paraffinöl fleckig, bezw. milchig machen. Bei Zusatz von 0,2—0,3% Öl, speziell Paraffinöl, änderten die Paraffine gar nicht oder nur sehr wenig ihr Aussehen. Die Annahme, daſs die Transparenz von der gröſseren oder geringeren Gleichmäſsigkeit in den FF. der KW-stoffe, die das Handelsparaffin bilden, abhänge, erwies sich als unhaltbar. Sie wird vielmehr

durch den Gehalt an Öl (Paraffinöl) bedingt. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 104—5. Mai. Drohobycz [The Anglo Galician Oil Comp.].) ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 22d. Nr. 170475 vom 7/3. 1905. [1/5. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe.* Es ist bekannt, dafs m-Toluylendiamin beim Schmelzen mit Schwefel und bei darauffolgender Nachbehandlung mit Schwefelnatrium braune bis orangebraune Farbstoffe, dafs dagegen m-Phenylendiamin beim Schmelzen mit Schwefel kein färbendes Schwefelungsprod. liefert. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, dafs beim Verschmelzen eines Gemisches von *m-Phenylendiamin* u. *m-Toluylendiamin* mit Schwefel u. Nachbehandlung mit Schwefelnatrium die Ausgangsmaterialien gemeinsam mit Schwefel reagieren, wobei lebhafte, gelbbraune Farbstoffe von vorzüglicher Waschechtheit erhalten werden. Es gelingt nicht, durch nachträgliche Mischung der Einzelschmelzen solche Nuancen zu erzeugen, wie sie mit dem Prod. der Simultanschmelze erhalten werden. Die erwähnten Mischungen ergeben ein leeres Braun, das keine Übersicht besitzt, während das Prod. aus der Schmelze der vorliegenden Erfindung ein volles, klares Gelbbraun mit starker gelber Übersicht liefert.

Kl. 22d. Nr. 170476 vom 15/3. 1905. [1/5. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung gelber bis orangefarbener Schwefelfarbstoffe.* Es wurde gefunden, dafs gelbe bis orangefarbene Schwefelfarbstoffe, welche sich durch klare Nuance und gute Waschechtheit auszeichnen, entstehen, wenn ein Gemenge von *Diformylbenzidin* und *m-Toluylendiamin* mit Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt wird. Die Nuance der Farbstoffe wird um so mehr orangefarben, je höher die angewendete Temperatur, und je länger die Schmelzdauer ist; auch wird unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen die Nuance der erhaltenen Farbstoffe mehr orangefarben, wenn die beiden Basen in solchen Verhältnissen angewendet werden, dafs die Menge des benutzten Toluylendiamins sich derjenigen von 2 Mol. auf 1 Mol. Diformylbenzidin nähert.

Kl. 22e. Nr. 168948 vom 12/1. 1905. [17/3. 1906].

Emil Besthorn, München, *Verfahren zur Darstellung von Chinolinfarbstoffen.* Es wurde gefunden, dafs die von BESTHORN u. IBELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1236; C. 1904. I. 1361) aus *Chinolin-α-carbonsäuren* mittels Essigsäureanhydrid erhaltenen neuen Farbstoffe auch dargestellt werden können durch Einw. von Chloriden der Chinolin-α-carbonsäuren auf Chinolinkörper, in denen die α-Stellung unbesetzt ist. Das neue Verf. gestattet nicht nur durch die Kombination verschiedener α-Carbonsäurechloride mit den zahlreichen Chinolinkörpern die Gewinnung sehr zahlreicher, auch neuer Farbstoffe, sondern es liefert diese auch in weit besserer Ausbeute als das vorerwähnte Verf., nach welchem nur eine beschränkte Zahl von Vertretern der Farbstoffklasse zugänglich ist. Das Verf. wird in der Weise ausgeführt, dafs man sowohl das Säurechlorid, als auch den Chinolinkörper in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel, welches mit dem Säurechlorid für sich nicht reagiert, wie z. B. Benzol, Toluol, Chloroform, löst. Die Farbstoffbildung tritt meistens schon

bei gewöhnlicher Temperatur ein und wird durch Erwärmen in der Regel nach kurzer Zeit zu Ende geführt. Am besten verfährt man so, daſs man auf 1 Molekül Säurechlorid 2 Moleküle des Chinolinkörpers in Rk. bringt. Der Farbstoff bildet sich dabei aus 1 Molekül Säurechlorid und 1 Molekül Chinolinkörper unter Entbindung von 1 Molekül Salzsäure, und letztere wird durch das zweite Molekül des Chinolinkörpers gebunden. Die Farbstoffe sind für solche Lichtstrahlen empfindlich, die nach dem Rot, hauptsächlich im Grün, des Spektrums hin liegen, während die sonst chemisch wirksamen, violetten und ultravioletten Strahlen nicht verändernd auf die Farbstoffe einwirken; dementsprechend werden diese Strahlen auch von den Farbstofflsgg. nicht absorbiert. Für jene Teile des Spektrums liegen also in den neuen Farbstoffen zum ersten Male *Aktinometer* vor. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. der Farbstoffe aus *Chinaldinsäurechlorid* einerseits und *Chinolin*, *Cinchoninsäureäthyläther* und *p-Chlorchinolin* andererseits.

Kl. 22e. Nr. 170048 vom 7/7. 1903. [28/4. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe.* In den Patentschriften 158078 (vgl. C. **1905**. I. 486) u. Zus. 170049 (nachstehend) ist ein Verf. zur Darst. sensibilisierend wirkender Farbstoffe beschrieben, welches darin besteht, daſs man Alkalien oder Erdalkalien auf die Additionsprodd. von Dialkylsulfaten mit Chinaldin oder den Homologen des Chinaldins, oder auf Gemische dieser Körper untereinander oder mit den entsprechenden Chinoliniumderivaten einwirken läſst. Es wurde nun gefunden, daſs sich in diesen Verf. die aus Dialkylsulfaten erhältlichen Additionsprodd. mit Vorteil durch diejenigen Prodd. ersetzen lassen, die durch Einw. von Sulfosäureestern auf die genannten Chinolinkörper entstehen. Es bilden sich so neue, wertvolle Sensibilisierungsfarbstoffe, die vor den bekannten Farbstoffen dieser Art den Vorteil haben, daſs man zu ihrer Darst. von den billig zu erhaltenden Sulfosäureestern ausgehen kann. Die neuen Farbstoffe verursachen bei ihrer Verwendung keine Schleierbildung und zeigen ein sehr günstiges Absorptionsspektrum. Die erwähnten Additionsprodd. aus *Chinolin* und dessen Derivaten u. aliphatischen oder aromatischen *Sulfosäureestern* sind wasserl. Prodd., die sich zum Teil kristallisiert erhalten lassen; sie sind in W., A. u. Chlf. ll., unl. in Lg., Ä. u. Bzl. Mit verd. SS. bilden sie farblose oder schwach gelb gefärbte Lsgg. Das Additionsprod. aus *Chinaldin* u. *Benzolsulfosäureäthylester* der Formel $C_{10}H_9N{<}^{C_2H_5}_{SO_3 \cdot C_6H_5}$ vom F. 105° gibt mit A. und Ätzkali den Farbstoff in Form lebhaft goldbronzig schimmernder Blättchen, deren wss. Lsg. rot, deren alkoh. Lsg. im durchfallenden Lichte violett erscheint. Das Prod. aus *Chinaldin* und *Äthylsulfosäureäthylester* ist eine ölige Fl., die sich nicht unzers. destillieren läſst. Das Additionsprod. von *p-Bromtoluolsulfosäureäthylester* an *Chinaldin* schm. bei 142°; dasjenige von *p-Toluolsulfosäureäthylester* an *p-Toluchinaldin* (*2,6-Dimethylchinolin*) schm. nach dem Waschen mit Ä. bei 120°. Das Additionsprod. aus *Chinaldin* und *p-Toluolsulfosäuremethylester* schm. bei 134°, dasjenige aus *p-Bromchinolin* u. *p-Toluolsulfosäureäthylester* ist fl.

Kl. 22e. Nr. 170049 vom 7/7. 1903. [27/4. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158078 vom 18/2. 1903; vgl. C. **1905**. I. 486.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe.* Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. besteht darin, daſs man anstatt auf die aus Dialkylsulfaten und *Chinaldin* erhältlichen Ammoniumverbb. oder auf Gemische dieser Körper mit den entsprechenden *Chinolinderivaten*, hier auf die aus Dialkylsulfaten u. den Homologen des Chinaldins erhältlichen Ammoniumverbb., oder auf Gemische dieser Körper

untereinander oder mit den entsprechenden Chinolinverbb. kaustische Alkalien, bezw. Erdalkalien einwirken läfst. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Verwendung von *m-Methylchinaldin* (*2,7-Dimethylchinolin*).

Kl. 22g. Nr. 168353 vom 7/3. 1905. [2/3. 1906].

J. B. Mertz, München, *Verfahren zur Herstellung von Skiwachs.* Das Präparat wird durch Zusammenschmelzen von *Wachs*, *Talg* u. *Terpentin* unter Hinzurühren von *Reis* und Formen der M. hergestellt. Wesentlich ist hierbei der Zusatz von Reis (Stärkemehl), da dieser wie Kleister wirkt und ein gutes Haften am Ski bewirkt, ferner auch gestattet, das vorliegende Präparat auf nasse Skis, und zwar in k. Zustande aufbringen zu können, was bei anderen Präparaten nicht möglich war. Der Talg wird zugesetzt, um die zu grofse Glätte, wie solche bei Verwendung von Wachs allein hervorgerufen wird, zu vermindern.

Kl. 22g. Nr. 168611 vom 21/1. 1905. [9/3. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 121901 vom 24/5. 1899.)

H. Nördlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Vorbereitung von schweren Teerölen für Imprägnier-, Konservier- und Desinfektionszwecke.* Das Verf. des Haupt- und ersten Zus.-Patent wird dahin abgeändert, dafs man die schweren Teeröle mit neutralen oder sauren *Metallsalzen* der *Essigsäurereihe* von der *Propionsäure* bis zur *Caprinsäure* aufwärts oder der analogen Glieder der *Akrylsäurereihe* oder mit den Lsgg. dieser Salze mischt. Es sind nämlich die Salze der Essigsäurehomologen in Teerölen leichter und in gröfserer Menge l. als die Acetate; z. B. nimmt auf: *Anthracenöl* 1,15% essigsaures Kupfer entsprechend 0,5% *CuO*, 2,98% *buttersaures Kupfer* entsprechend 1% *CuO*, 5,54% *capronsaures Kupfer* entsprechend 1,5% *CuO*. — *Rohkresol* 90—100%: 2,3% essigsaures Kupfer entsprechend 1% *CuO*, 4,47% buttersaures Kupfer entsprechend 1,5% *CuO*, 29,5% capronsaures Kupfer entsprechend 8% *CuO*, 5,9% *essigsaures Blei* entsprechend 3,8% *Pb*, 18% *buttersaures Blei* entsprechend 10,5% *Pb*. Gegenüber den mit Acetaten behandelten Ölen bewirkt diese gröfsere Löslichkeit der Salze der nächst höheren Essigsäurehomologen eine erhebliche Steigerung der antiseptischen Wirkung damit behandelter Teeröle, die aufserdem nicht unbeträchtlich zeitlich verlängert wird infolge der schwereren Auswaschbarkeit dieser Salze durch W. (Regen, Tau etc.), hervorgerufen durch die geringere Löslichkeit dieser Salze in W.

Kl. 22i. Nr. 168872 vom 10/7. 1904. [16/3. 1906].

W. Sadikow, St. Petersburg, *Verfahren zur Gewinnung von Leim.* Das Verf. besteht im wesentlichen in der Umwandlung der leimgebenden Substanz in Leim durch Behandlung mit verd. *Monochloressigsäure* oder *Monobromessigsäure*, u. zwar verfährt man dabei in der Weise, dafs die entfetteten, eventuell demineralisierten leimgebenden Stoffe (z. B. Knochen) behufs Entfernung von Beimengungen, besonders Eiweifsstoffen, Mucin u. dgl. vor der Glutinierung mit verd. Ätzalkalilauge behandelt werden, worauf die M. kurze Zeit mit einer verd. wss. Lsg. von Monochloressigsäure oder Monobromessigsäure gekocht und der Leimstoff aus der sauren Lsg. in bekannter Weise ausgesalzen u. gewaschen wird. Die besondere Wirkung der Monochloressigsäure, welche eine schnelle Verleimung in saurer Lsg. ermöglicht, erklärt sich dadurch, dafs diese S. beim Erwärmen mit W. bekanntlich sich sehr langsam in Salzsäure u. *Oxyessigsäure* (*Glykolsäure*) gemäfs der Gleichung:

$$CH_2ClCOOH + H_2O = CH_2(OH)COOH + HCl$$

zersetzt. Diese in Spuren sich entwickelnde S. bewirkt in statu nascendi die Verwandlung der leimgebenden Substanzen in Leim, wirkt also wie ein Katalysator.

Ferner verbindet sie sich gleichzeitig sofort mit dem Leimmolekül, welche Verb. in 70% A. l. ist, und aus welcher Lsg. der Leim durch Neutralisation mit Alkali unverändert ausgefällt wird. Diese spurweise Entw. und gegenseitige Bindung der S., welche sozusagen verbraucht ist, gibt die Möglichkeit, jede Zers. des Leimes zu vermeiden. Während freie sd. Mineralsäure auch bei einer Stärke unter 0,05% eine Zers. hervorruft, ist eine 5%ig. Monochloressigsäure selbst in der Wärme gegen den Leimstoff völlig indifferent, vorausgesetzt, daſs nicht zu lange (über eine Stunde) gekocht wird.

Kl. 26e. Nr. 169179 vom 17/1. 1904. [2/4. 1906].

Gustav Sperk, Moskau, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines gleichmäſsig zusammengesetzten Luftgases.* Zur Herst. eines gleichmäſsigen Luftgases durch *Carburieren von Luft* mittels der bekannten Carburiermittel (Bzn. u. dgl.) wird das fl. Carburiermittel in einen luftverdünnten Raum eingebracht und nach seiner völligen Verdampfung mit Luft gemischt. In einfacher Weise geschieht dies mittels eines zur Luftverdünnung und Gaskompression dienenden Cylinders, auf den ein zur Zuführung eines bestimmten Quantums Bzn. dienendes Ventil und in einiger Entfernung von diesem ein Luftventil derartig angebracht ist, daſs beim Verschieben des Kolbens in den dadurch hervorgerufenen luftverdünnten Raum durch das Benzinventil eine abgemessene Menge dieser Carburierfl. eingeführt wird, rasch verdunstet und alsdann beim weiteren Verschieben des Kolbens mit der nunmehr durch das Luftventil einströmenden Luft vermischt wird. Durch Zurückschieben des Kolbens in die Anfangsstellung wird das Benzinluftgemisch durch eine Leitung in den Vorratsbehälter gedrückt.

Kl. 29b. Nr. 169567 vom 17/1. 1905. [7/4. 1906].

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Akt.-Ges., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von durchsichtigen, festen und elastischen Zellulosefäden und Films.* Um bei dem bekannten Kupferoxydammoniakzelluloseverf. zur Herst. von *Kunstseide* (Pat. 98642, 125310, vgl. C. **98**. II. 911) feste, elastische und durchsichtige Fäden oder Films zu erzielen, läſst man die Fäden oder Films, welche durch Auspressen von Kupferoxydammoniakzelluloselsg. mittels cylindrischer oder schlitzförmiger Mundstücke in Schwefelsäure erhalten werden, sich auf eine in konzentrierter Natronlauge rotierende Walze aufwickeln, wäscht dann mit W. oder verd. S. und trocknet unter Spannung.

Kl. 30h. Nr. 169446 vom 25/5. 1904. [2/4. 1906].

Walter Straub, Marburg a. L., *Verfahren zur Herstellung haltbarer Lösungen der wirksamen Nebennierensubstanz.* Um haltbare Lsgg. der wirksamen *Nebennierensubstanz*, deren Zers. auf einer Oxydationswrkg. beruht, herzustellen, werden diesen Lsgg., mit oder ohne Zusatz von Cocain (Methylbenzoylecgonin) oder dessen Ersatzmitteln, *Aldo-* oder *Ketoalkalidisulfite* zugefügt. Am besten hat sich von diesen das *Acetonnatriumbisulfit* bewährt.

Kl. 30h. Nr. 169492 vom 11/4. 1905. [2/4. 1906].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Heilmittels gegen Eklampsie.* Dieses Heilmittel wird in der Weise hergestellt, daſs man Tiere mit Aufschwemmungen frischer oder getrockneter Placenten eklamptischer Individuen, bezw. mit den aus solchen Placenten gewonnenen Giften systematisch behandelt und aus dem Blut dieser Tiere *Serum* bereitet oder den Tieren *Milch* entnimmt, und die letztere eventuell zu geeigneten Präparaten verarbeitet.

Kl. 30h. Nr. 169864 vom 13/12. 1904. [12/4. 1906].

Chemische Fabrik Helfenberg, Akt.-Ges., verm. Eugen Dieterich, Helfenberg b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung fast geschmackloser und reizlos wirkender Arzneimittel.* Um geschmack- und reizlose Arzneimittel, besonders *Abführmittel,* wie *Senna, Rhabarber, Cascara, Aloe, Frangula* etc., herzustellen, läfst man wss. Extrakte derselben von natürlicher *Agar-Agar* aufsaugen, zerkleinert das Ganze und trocknet.

Kl. 30i. Nr. 169416 vom 26/4. 1904. [10/4. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 168717 vom 3/3. 1904; vgl. S. 1210.)

Max Bamberger, Friedrich Böck u. Friedrich Wanz, Wien, *Verfahren zum Wiederatembarmachen von Atmungsluft mittels Alkalisuperoxyden.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, dafs das Natriumsuperoxyd u. diesem analog zusammengesetzte Alkalisuperoxyde gänzlich oder teilweise durch *Kaliumnatriumsuperoxyd* ($KNaO_3$) oder *Kaliumtetroxyd* (K_2O_4) oder andere höhere Superoxyde ersetzt werden. Hierdurch soll die bei der Regeneration der ausgeatmeten Luft entwickelte Sauerstoffmenge derart erhöht werden, dafs dadurch das Gasgemisch nach erfolgter Regenerierung bereits zur Atmung tauglich ist, so dafs eine Sauerstoffbeimengung nicht erforderlich ist. Die genannten Oxydationsmittel wirken gemäfs folgenden Gleichungen auf die Atmungsprodd. ein:

$$K_2O_4 + CO_2 = K_2CO_3 + 3O; \quad K_2O_4 + H_2O = 2KOH + 3O;$$
$$NaKO_3 + CO_2 = NaKCO_3 + O_2; \quad NaKO_3 + H_2O = NaOH + KOH + O_2;$$

woraus ersichtlich ist, dafs eine starke Regeneration von Sauerstoff aus den entstandenen Atmungsprodd., Kohlensäure u. Wasserdampf, mittels dieser Oxydationsmittel erfolgt.

Kl. 30i. Nr. 169493 vom 16/11. 1904. [2/4. 1906].

W. Spalteholz, Amsterdam, *Verfahren zur Darstellung wässeriger Emulsionen von Steinkohlenteerölen und Mineralölrückständen.* An Stelle der bisher benutzten Seifenlsgg. sollen nun zur Herst. der genannten Emulsionen *alkalische Kaseinlösungen,* bezw. *Kaseinsalzlösungen* benutzt werden; kleine Zusätze von Harz unterstützen die Rk., namentlich bei stärker säurehaltigen Ölen. Die neuen Emulsionen werden auch durch den natürlichen Salzgehalt des W. nicht zers., wodurch sie sich vor Kreolin, Lysol u. dgl. auszeichnen.

Kl. 40a. Nr. 169344 vom 18/2. 1905. [4/4. 1906].
(Für die diesem Patent zu Grunde liegende Anmeldung ist die Priorität aus der amerikanischen Anmeldung vom 19/3. 1904 anerkannt.)

Ralph Baggaley, Pittsburg (V. St. A.), u. **Charles Maurice Allen,** Lo Lo (V. St. A.), *Verfahren zum Schmelzen von Kupferschwefelerzen unter Zusatz von geschmolzener Kupferbessemerschlacke.* Beim Schmelzen von *kupferhaltigen Pyritin,* Pyrrhotit und anderen Schwefelerzen bilden sich zumeist an den Ofenwandungen kieselhaltige Ansätze aus der Gangart, die das Schmelzen erschweren. Dies soll nun dadurch verhindert werden, dafs man geschmolzene, also basische Konverterschlacke in den oberen Teil des Schmelzofens noch während des Schmelzens des Erzes oder des Steines einführt und sie dabei möglichst an die Wandungen des Ofens giefst. Hierbei führt die Schlacke nicht allein dem Schmelzprozefs Hitze zu, sondern löst auch die festen Ansätze an den Ofenwandungen auf.

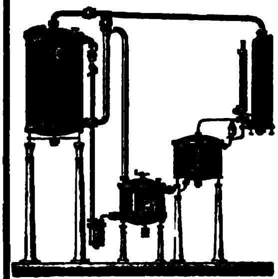
Schlufs der Redaktion: den 4. Juni 1906.

Carl Postranecky, Dresden-Löbtau.

Apparate- und Maschinenbauanstalt, Kupferschmiede – Kesselschmiede.

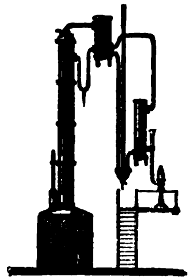
Apparate [105]

für die chemische Gross- und Klein-Industrie.



Extraktions-Apparate für Laugen,
fast ohne Lösungsmittelverlust arbeitend,
D. R.-Pat. a.

Vakuum-Apparate
Verdampf-Apparate
Extrakteure für alle Zwecke
Rektifizier-Apparate
Dampf-Kochkessel aller Art etc. etc.



Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,
[68] BERLIN S. 42, Gitschinerstr. 44.
Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und Warenzeichen im In- u. Auslande. Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

Bezugsquellen
u. techn. Auskünfte jeder Art
kostenlos.
Technische Auskunftei
Dresden-A. 19.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer Eigenschaften und ihrer Bedeutung.
77 Seiten. gr. 8. 1896.
Preis 2 Mark

Soeben erschienen u. sind von uns zu beziehen:

Experimental-Untersuchungen

auf dem Gebiete der

Zuckerfabrikation,

welche im Laboratorium des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie mit Hilfe zahlreicher Mitarbeiter in den Jahren 1887—1903 ausgeführt wurden von

Prof. Dr. Alexander Herzfeld.

1904. gr. 8. XIV u. 673 S. eleg. geb.

Preis 8 M.

Die Resultate dieser Arbeiten, wie sie in der Vereins-Zeitschrift veröffentlicht wurden, sind hier in systematischer Folge unter Mitwirkung des Herrn Dr. Zscheye zusammengestellt, als Festschrift zur Eröffnungsfeier des neuen Instituts für Zucker-Industrie zu Berlin.

Berlin NW. 6. R. Friedländer & Sohn.

Aufnahme von **Anzeigen** jeder Art für sämtliche Zeitungen und Fachzeitschriften des In- und Auslandes zu Original-Preisen bei

Fernsprecher Amt VI 2819. **Pozsonyi & Berger** Berlin S.W. 12, Kochstrasse 3.

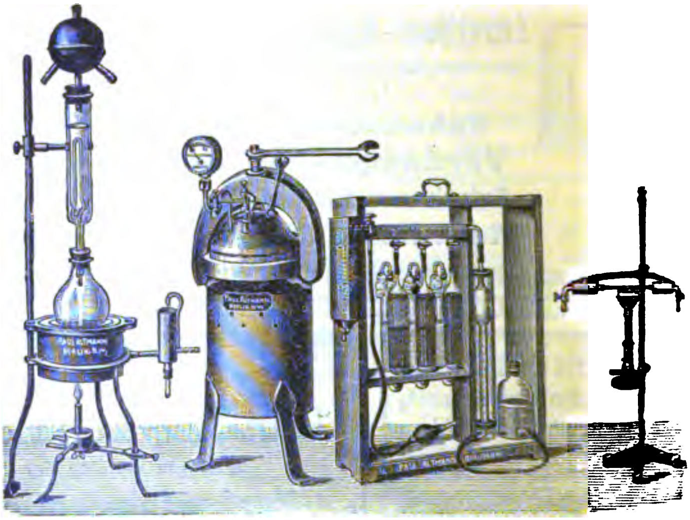
Chiffre-Anzeigen diskretest. Bei grösseren Aufträgen Rabatt.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei



Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Vertretungen

für **Elberfeld-Barmen**, das ber... **Land** oder grösseren Distrikt, sucht **Drogist** mit chemischen Kenn... 23 Jahre beim Fach. Offert. an Po... **nyi & Berger, Berlin S.W.** ... Kochstrasse 3, erbeten.

Berliner Porzellan-Manufaktur

Conrad, Schomburg & Co.

G. m. b. H. Teltow.

Fabrikmarke

B.P.M.

NEU! **NEU!**

Feuerfest. Säurefest.

Berliner techn. Hartporzellan

für chemisch-technische und pharmazeutische Zwecke.

Abdampfschalen, Kasserollen, Kochbecher, Mensuren, Mörser, Röhren, Schmelztiegel, Salbenkruken, Spatel, Standkruken mit und ohne Schrift, Trichter etc.

Spezialität:

Pyrometerporzellan Dr. Conrad. Pyrometerrohre, Tiegel etc.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. ...

Chem Lab
JUL 23 1906

Nr. 26. 1906. Bd. 1.
S. 1861—1916. 27. Juni.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Einw. von NH_3 auf Diazoacetylglycinester und Diazoacetylglycylglycinester 1873.
Curtius (Th.), Umwandlung von Cholalsäure in Cholamin 1874.
Frerichs (H.) u. Rentschler (O.), Einw. von xanthogensauren Salzen auf Monochloressigsäurederivv. 1874.
Holdermann (K.), Quecksilberoxycyanid 1875.
Fries (K.), Einw. von Br auf aromat. Amine: Substitutionsprodd. und Perbromide 1876.
Smiles (S.) u. Le Rossignol (R.), Triarylsulfoniumbasen 1882.
Knoop (F.) u. Hoessli (H.), Synthese von α-Aminosäuren 1882.
Meyer (H.), Verkettung von Aminosäuren 1883.
Ahlström (B.) und Aschan (O.), Pinenfraktionen des französ. u. amerikan. Terpentinöles 1883.
Aschan (O.), Terpene der finnländ. Fichten- und Tannenharze 1884.
Klason (P.) u. Köhler (J.), SS. im Harze der Fichte 1884.
Heller (G.), Techn. Darst. von Anthrachinon aus Benzoylbenzoesäure 1886.
Zopf (W.), Flechtenstoffe 1886.
Abel (E.) u. v. Fürth (O.), Alkalibindungsvermögen des Blutfarbstoffs 1888.
Johnson (T. B.), Johns (C. O.), u. Statiropulos (J. G.), 5-Jodpyrimidinderivv.; 5-Jodcytosin 1889.
Richter (P.), Guajakharz 1891.
Nierenstein (M.), Quebrachogerbstoff 1893.

Physiologische Chemie.

Van Itallie (L.) und Nieuwland (C. H.), Surinamscher Kopaivabalsam; Samen und Öl von Vogelbeeren 1893. — Samen und Öl von Moringa pterygosperma 1894.
Paessler (J.), Barbatimaorinde 1894.
Errera (L.), Hygroskopizität als Ursache der physiol. Fernwrkg. 1894.
Bailey (E. M.), Banane 1895.
Birckenstock (A.), Einfluß des Zeitpunktes der Dest. und Bastardierung auf die Zus. äth. Öle 1895.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Pozzi-Escot (Em.), Anpassung der Hefen an SO_2 1896.
Haselhoff (E.) und Bredemann (G.), Anaerobe N sammelnde Bakterien 1896.
Schneider (H.), Phenole in Verb. mit SS. und Gemischen mit Seifen vom chem. und bakteriolog. Standpunkte 1897.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Fischer (M.), Rasse, Individualität und Abstammung in der Produkt. von Kuhmilch 1898.
Koestler (G.), Zus. der Molke und Käsemasse während der Fabrikation des Emmentaler Käses 1898.
Ulrich (S.), Bakteriengehalt des Fischfleisches 1898.
Haselhoff (E.) und Bredemann (G.), Konservenverderber 1899.
Devarda (A.), Görzer Prünellenindustrie u. Schwefeln des Obstes 1899.

Agrikulturchemie.

Höllrung, Wachstum der Zuckerrüben 1901.
Kausek (A.), Kopfdüngung der Rübe mit Jauche 1902.
Pasqualini (A.) u. Sintoni (A.), Kulturverss. 1903—1904 1902.
Peglion (V.), Vers. mit Azotophagen 1902.
Haselhoff (E.) und Mach (F.), Zers. der Futtermittel durch Schimmelpilze 1902.
Montini (G.), Fütterungsverss. mit Blutmelasse 1903.

Mineralogische und geologische Chemie.

Vogt (J. H. L.), Kristallisationsfolge in Eruptivgesteinen 1903.
Klemm (G.), Gneiße u. metamorphe Schiefergesteine 1903.
Ludwig (E.), Panzer (Th.) u. Zdarek (E.), Säuerling der Vitaquelle zu Sulz 1903.
Mache (H.), Unters. der Vitaquelle auf Radioaktivität 1903.
Lacroix (A.), Auswurfsprodd. des Vesuvs 1904.

Analytische Chemie.

Acree (S. F.), Kaliapp. 1904. — App. zur schnellen Fällung bei Elektrolysen 1905.
Gordan (P.), Vers. mit dem von Röhrig abgeänderten Gottlieb-Roese-App. 1905.
Gardner (H.), Flasche zum Ausfällen des Morphins 1905.
Hassreidter (V.), Beurteilung von gerösteten Blenden hinsichtlich ihres Entschweflungsgrades 1906.
Aronstein (L.), Anzeigen kleiner Mengen v. weißem P neben großen Mengen Phosphorsesquisulfür 1906.
Bettink (H. W.) und Van den Driessen Mareeuw (W. P. H.), Aufsuchen von Chloralhydrat in Leichenteilen 1906.
Riegler (E.), Rkk. auf Acetessigsäure 1907.
Lothian (J.), Best. von Kampfer in Kampferliniment 1907.
Bonnema (A. A.), Bedeutung der Gefrierpunktsbest. bei der Milchunters.; anormale Milch 1907.
Comanducci (E.), Oxydationsindex v. Milch 1908.
Fahrion (W.), Fettanalyse 1908.
Utz (F.), Farbenrk. für Lebertran 1909.
Kiessling (L.), Gerstentrocknung 1910.
Hanow (H.), Farbbest. der Würze 1910.
Herder (W.), Alkaloidreagenzien und deren mikrochem. Verwendung 1910.
Schellmann (W.), Rohkautschuksorten Ostafrikas 1911.
Valenta (E.), Verwendung von Dimethylsulfat zur Best. von Teerölen in Gemischen mit Harzölen und Mineralölen und dessen Verhalten gegen Fette, Öle, Terpentinöl und Pinolin 1912.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
JUL 23 1906

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 26. 27. Juni.

Apparate.

Rud. L. Steinlen, *Automatischer Sicherheitsheber.* Der Apparat, Fig. 57, aus Glas, ist mit einer leicht ausspülbaren Vorrichtung versehen, welche beim Ansaugen automatisch das Fliefsen des *Hebers* bewirkt, nur eine Hand in Anspruch nimmt und jede Gefahr, dafs die anzusaugende Fl. in den Mund gelangt, ausschliefst. Im unteren, kolbenförmig erweiterten Teil des Saugrohres ist ein massives Kugelventil aus Glas eingeschmolzen, das unten auf 3 im Glase eingedrückten Vorsprüngen ruht u. genau in der oberen Rohröffnung der Erweiterung eingeschliffen ist. Der oben erweiterte Teil des Saugrohrs enthält ein Schwimmerventil, das mit Hg beschwert ist und beim Ansaugen nur durch die aufwärts steigende Fl. mitgerissen werden kann. — Wird der gebogene Schenkel in die Fl. getaucht und kräftig angesaugt, so hebt der Luftdruck das Kugelventil gegen die geschliffene obere Rohröffnung, u. das Ausflufsrohr wird gesperrt; sofort schliefst dann der Schwimmer den Heber gegen den Mund ab. Nun herrscht kein Vakuum mehr, das untere Kugelventil fällt durch sein eigenes Gewicht zurück und gestattet der Fl., unbehindert durchzufliefsen. — Zu beziehen von F. Hugershoff, Leipzig. (Chem.-Ztg. **30**. 459. 12/5. St. Amand und Amage.) Bloch.

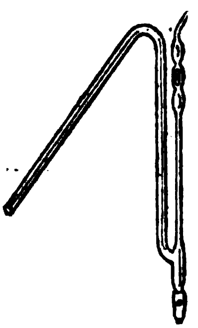


Fig. 57.

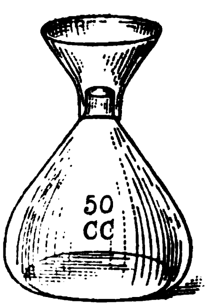


Fig. 58.

F. Schubert, *Melassenpyknometer.* Dem am oberen Rand auf fast ebenen Wassermeniskus geeichten *Pyknometer* (Fig. 58) ist ein Glastrichter aufgeschliffen, der das Einfüllen der Melasse in h. Zustande ermöglicht. Nach dem Abkühlen auf 17,5° streift man den Trichter über den Flaschenrand ab und gleicht den Meniskus durch leichtes Darüberrollen mit horizontal gehaltenem Glasstab völlig aus. Man wäscht das Gläschen von aufsen u. entfernt es erst jetzt aus dem Kühlbade. Man braucht nicht sofort zu wägen, da die Melasse sich bei Zimmertemperatur nie so weit erwärmt, dafs sie überfliefst. (Österr.-ung. Z f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 172. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Vereins. f. Rübenzuck.-Ind.) Mach.

Isidor Malachowski & Co., *Anodenklemme.* Statt die Anode auf die Stange

zu hängen, die den Strom zuführt, wird sie an einem Halter durch Löten oder Nieten befestigt, der mit einem Schlitz in die Klemme eingeschoben wird. Die Klemme ist durch Schrauben mit der Stromzuführung und mit dem Anodenhalter sicher verbunden. — D.R.G.M. — (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 409. 1/5. Berlin.) BLOCH.

S. F. Acree, *Eine mit Porzellaneinlage versehene Bombe zu allgemeinem Laboratoriumsgebrauch.* Vf. beschreibt eine Bombe aus weichem Stahl, die auf 250 Atmosphären geprüft ist, u. deren Wandstärke etwa $^3/_8$ Zoll beträgt; sie hat eine $^1/_{16}$ Zoll starke, säure- u. alkalifeste Einlage aus weifsem Porzellan. Der Verschlufs von harter Bronze hat einen quadratischen Kopf und ist in den Hals der Bombe durch ein Schraubengewinde eingepafst; ein aufgelegter Ring aus Hartgummi oder Blei sorgt für luftdichten Abschlufs. Den eigentlichen Verschlufs bildet ein Ventil, das durch ein Drehrad in den Kopf einschraubbar ist, auf einem Hartgummi- oder Bleiring, der die Bombenöffnung abschliefst. Mittels eines seitlichen Ansatzes kann man CO_2-Cylinder anschrauben. Die Bombe steht in einem leicht bewegbaren Gestell; sie kann in jeder Gröfse dargestellt werden, für das Laboratorium eignet sich eine Gesamthöhe von 10 Zoll, äufserer Durchmesser 3 Zoll, Einflufsöffnung $1^1/_2$ Zoll und Inhalt 430 ccm; der Vf. wendet sie an bei Rkk. von trockener, fl. CO_2 mit in Ä. gel. Substanzen und allgemein statt der Bombenröhren. (Amer. Chem. J. 35. 311—13. April. 1/1. JOHNS HOPKINS Univ.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Michel Yégounow, *Die Diffusion von Lösungen und die Molekulargewichte.* Vf. untersucht die Diffusion in Stoffen von 10%iger, völlig durchsichtiger Gelatine. 15 cm lange Röhrchen wurden mit dieser gefüllt und $^1/_2$—1 cm tief in die betreffenden Lsgg. von grofsem Vol. getaucht. Ist h die zur Zeit t erreichte Höhe des gel. Stoffes, so ist die Geschwindigkeit der Diffusion $v = \frac{dh}{dt}$. Nach dem STEFANschen Gesetz ist $h = a\sqrt{t}$, wenn a eine für jeden Stoff spezifische Konstante ist. Es ergibt sich, dafs für äquimolekulare Lsgg. die Geschwindigkeit v proportional dem Diffusionskoeffizienten K ist. Der Zahlenwert der Konstanten ist für alle Stoffe gleich. Die Geschwindigkeit v variiert in arithmetischer Reihe, wenn die Konzentration in geometrischer Reihe sich ändert. Ist der Diffusionskoeffizient K und die Geschwindigkeit v, bezw. die Konstante a bekannt, so kann man das Mol.-Gew. des diffundierenden Stoffes berechnen. Die Verss. wurden mit NaCl, NH_4Cl u. $BaCl_2$ ausgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 954—57. [23/4.*].) SACKUR.

J. Livingston R. Morgan u. **C. W. Kanolt**, *Die Verbindung eines Lösungsmittels mit den Ionen.* Aus der Neigung, Kristalle mit Kristallw. zu bilden, u. aus den Wanderungsgeschwindigkeiten folgt, dafs einwertige Ionen eine geringere Neigung zur Hydratation haben als mehrwertige. Die Methoden, mit deren Hilfe man eine Hydratation der gel. Körper hat nachweisen wollen, werden durchgesprochen. Die Vff. arbeiten nach der Methode von LOBRY DE BRUYN und OPPERMANN; sie lösen $AgNO_3$ in einem Gemisch aus Pyridin u. W., von A. u. W. und $AgNO_3$ + $Ca(NO_3)_2$ in A. + W. auf, elektrolysieren und untersuchen, ob das Lösungsmittel die Zus. ändert. $AgNO_3$ kann mit 2 und 3 Molekeln Pyridin kristallisieren; auch ist nachgewiesen, dafs in der Lsg. eine Addition aufrecht erhalten bleibt. Die Gemische werden in einem H-förmigen Gefäfs elektrolysiert, das in seinem horizontalen Ast einen weiten Hahn und am unteren Ende jedes vertikalen Gefäfses ein

viermal umgebogenes Glasrohr mit Hahn trägt, um Lsg. herauslassen zu können. Auf jede Vermeidung von Verlusten durch Verdunstung wird sorgfältig geachtet. Nach der Elektrolyse wird der A. abdestilliert, seine Menge densimetrisch bestimmt. Hinter die Vorlage wird ein Gefäfs mit k. W. geschaltet, in dem sich die Spuren von verdampftem A. lösen und als Essigsäure bestimmt werden.

Zunächst wird mit $AgNO_3$ in einem 52,75%ig. A. gearbeitet, dann mit 66,24%ig. Im ersten Fall ändert das Lösungsmittel seine Zus. nicht, im zweiten merklich, und zwar in der Richtung, als wenn das $Ag^{\cdot}$-Ion mit W.-Molekeln verbunden wäre; die Rechnung ergibt 0,67—0,79 Mol. W. auf ein $Ag^{\cdot}$. Löst man $Ca(NO_3)_2 + AgNO_3$ in 66%ig. A., so ist die Änderung des Lösungsmittels sehr klein, so dafs keine sicheren Schlüsse gezogen werden können. — In den Verss. mit $AgNO_3$, W., Pyridin wird das Pyridin als Chloraurat gewogen. Das Lösungsmittel enthält 3,606% Pyridin, nach der Elektrolyse enthält die Kathodenflüssigkeit erheblich mehr als die Anodenflüssigkeit, das Pyridin wandert also mit dem $Ag^{\cdot}$, und zwar 0,06 bis 0,20 Mol. Pyridin auf ein $Ag^{\cdot}$; in der ursprünglichen Lsg. kommt auf 1 $Ag^{\cdot}$ ca. 0,43 Mol. Pyridin. Aus den Verss. von LOBRY DE BRUYN mit $AgNO_3$ in wss. Methylalkohol folgt ebenfalls, wenn man gewisse Korrektionen berücksichtigt, dafs die $Ag^{\cdot}$-Ionen schwach hydratisiert sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 572 bis 588. Mai. [8/3.] HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ernst Cohen, *Osmose und osmotischer Druck.* In einer Arbeit über semipermeable Membranen kommt KAHLENBERG (S. 1391 u. 1772) auf Grund von Verss. mit Lsgg. von Rohrzucker u. LiCl in Pyridin zu dem Schlufs: „Die Ergebnisse der Messungen des osmotischen Druckes zeigen, dafs die Gasgesetze nicht zutreffen; u. es ist damit auch ausgesprochen, dafs sie nicht als Basis einer befriedigenden Theorie der Lsgg. dienen können." LiCl gibt nach der Tabelle einen kleineren Druck als der Rohrzucker bei gleicher Temperatur und Konzentration. Abgesehen davon, dafs eine Verallgemeinerung von solcher Wichtigkeit auf Grund von so wenig Material immer bedenklich ist, mufs auch in Betracht gezogen werden, dafs nach Unterss. von E. COHEN u. von KULLGREN der Rohrzucker schwach sauer ist, also mit Pyridin reagiert, und dafs auch zwischen LiCl und Pyridin Wechselwrkg. eintreten kann, wie sie zwischen $AgNO_3$ und Pyridin schon beobachtet worden ist. (Chemisch Weekblad 3. 290—92. 5/5. [April.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

W. Jaeger, *Elektrische Normale.* Für die elektrischen Normale, wie für die Normalien von Länge und Gewicht gilt als wichtigste Forderung die der Konstanz und Reproduzierbarkeit, nicht die, dafs sie den theoretischen Werten möglichst nahekommen. Man mufs zwei Normale festsetzen, dann folgt das dritte aus dem OHMschen Gesetz. Empirische, fehlerlos reproduzierbare Festsetzungen haben im Prinzip denselben Wert wie körperliche Prototype, sind ihnen praktisch überlegen. Die Einheit des Widerstandes (Länge, Masse und Temperatur der Hg-Säule) ist leicht reproduzierbar, nur in der Nichtfestsetzung der Berechnung des Ausbreitungswiderstandes (an Stromzuführungen in den Endgefäfsen der Normale) liegt eine Unsicherheit, die einige Hunderttausendstel beträgt. Die Festhaltung der einmal gewählten Widerstandseinheit ist nur durch die vorzüglichen Eigenschaften der Manganinwiderstände ermöglicht. Bei den Normalelementen ist die Unsicherheit erheblich gröfser, sie beträgt einige Zehntausendstel u. scheint hauptsächlich durch das Verhalten des Hg_2SO_4 bedingt. Nur das Cd-Element kommt als Normale in Betracht. Die Unsicherheit des Ag-Voltameters beträgt bei sehr sorgfältiger Arbeit einige Zehntausendstel. Da man bei den absoluten Messungen in Luft elektro-

lysiert hat, ist es unstatthaft, die Messungen im Vakuum auszuführen, auch wenn theoretisch manches dafür spricht. (Physikalische Ztschr. 7. 361—66. 15/5. [4/4.].)
W. A. ROTH-Greifswald.

Gilbert Newton Lewis, *Ein elementarer Beweis der Beziehung zwischen den Dampfdrucken und der Zusammensetzung eines binären Gemisches.* Sind p und p' die Partialdrucke eines Gemisches, das N Grammmoleküle des einen Stoffes, N' des anderen Stoffes enthält, und sind dp und dp' die Änderungen von p und p', die eine kleine Änderung in der Zus. begleiten, so ist $N\frac{dp}{p} + N'\frac{dp'}{p'} = 0$. Vf. erdenkt einen Kreisprozeſs mit zwei für den Dampf des einen u. des anderen Stoffes halbdurchlässigen Membranen u. kommt, falls das Gasgesetz für die Dämpfe gültig ist, zu obigem Gesetz. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 569—72. Mai. [17/2.] Research Lab. of Phys. Chem. Mass. Inst. of Technology.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Stark, *Zur Kenntnis des Bandenspektrums.* Kanalstrahlen erzeugen in einem elementaren Gase ein Linien- u. ein Bandenspektrum zugleich, von denen nur das Linienspektrum den Dopplereffekt zeigt. Seine Träger sind die positiven Atomionen; die Träger des Bandenspektrums sind weder die negativen Ionen, noch die neutralen Atome, sondern das in der Rückbildung zum neutralen Atom begriffene System positives Restatom — negatives Elektron. Die Bewegung der Träger des grünlichen Bandenspektrums des Hg-Dampfes wird vom elektrischen Feld nicht beeinfluſst. Dasselbe gilt für H_2 u. N_2. Die Träger sind also nicht geladen. Die Bandenlinien werden bei der Verbreiterung diffus, sie können durch Erhöhung des Drucks, bezw. der Temperatur nicht verschoben werden. Die verschiedenen Teile des Bandenspektrums entsprechen den verschiedenen Phasen der Rk. bei der Wiedervereinigung zwischen Restatom u. Elektron. Die Intensitätsverteilung im Bandenspektrum wird variiert, wenn man die Häufigkeit der verschiedenen Phasen der Wiedervereinigung variiert, wie experimentell gezeigt wird, durch Veränderung der Temperatur. Schlieſslich werden beide Spektren bezüglich ihrer Absorption verglichen. Auf die Ausführungen kann nicht im einzelnen eingegangen werden. (Physikalische Ztschr. 7. 355—61. 15/5. [April.] Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Otto Schmidt und **Rudolf Böcker**, *Über die Oxydation von Ammoniak zu Stickstoffsauerstoffverbindungen.* Die Vff. haben die Oxydation von NH_3 durch Luftsauerstoff mit Hilfe von Kontaktsubstanzen, Pt und Pt-Asbest, einer erneuten Unters. unterzogen und dabei 75 bis über 80% des NH_3 als N-O-Verbb. erhalten. Als erstes Reaktionsprod. wurde NO festgestellt. Das NO wurde jedoch in den meisten Fällen sogleich zu N_2O_3, in etwa 80—90% der gesamten Oxydationsprodd., oxydiert. Der Rest war Salpetersäure. Deren gewinnbringende Darst. aus NH_3 erscheint zunächst nicht möglich, dagegen die von salpetriger S. Das Temperaturoptimum der Rk. scheint die bei Tageslicht eben sichtbare Rotglut zu sein, bei höherer Temperatur fiel die Ausbeute. Vgl. die Tabellen des Originals. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1366—70. 21/4. [7/3.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Th. Weyl, *Über Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Phosphor.* Gelber P entwickelt bereits beim Erwärmen mit W. Phosphorwasserstoff. H_2O_2 von 6% wirkt bei ca. 60° auf gelben P ein, H_2O_2 von 30% bei der gleichen Temperatur. Es entsteht dabei neben nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff H_3PO_3 und H_3PO_4. Viel energischer ist die Wrkg. des H_2O_2 auf amorphen und auf SCHENCK-

schen P. Anwendung von 8%ig. H_2O_2 ist gefahrlos, bei höher prozentigem H_2O_2 ist die Rk. stürmisch. Ca 0,2 g dieser P-Formen lösen sich in ca. 100 ccm 6%ig. H_2O_2 beim Erwärmen auf 60° zu einer klaren, farblosen Fl. Durch kochendes W. entsteht zum Teil selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff. Die Entw. von Phosphorwasserstoff aus diesen Präparaten durch kochendes W. oder NaOH-Lauge ist nicht durch Ggw. von gelbem P bedingt. Die B. des P-Wasserstoffs geschieht wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:

$$3H_2O_2 + 2P = 2P(OH)_3;\quad 4P(OH)_3 = PH_3 + 3PO(OH)_3.$$

Über die experimentellen Einzelheiten vgl. das Original. Hier sei nur die anscheinend noch nicht beschriebene Methode, den amorphen P vom gelben P durch Kochen des zerriebenen Prod. mit 10%ig. Sodalsg. während zweier Stunden (im Ölbade) zu befreien, mitgeteilt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1307—14. 21/4. [2/4.] Charlottenburg. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) MEUSSER.

C. Paal, *Über kolloidales Natriumchlorid.* Die stabilen *Additionsprodd.*, welche sich nach A. MICHAEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3217; C. **1905**. II. 1665) bei Einw. von *Chloressigester auf die mittels Na in Benzol dargestellten Natriummalon- und Natriumacetessigester und auf die Na-Verbb. ihrer monoalkylierten Derivate* (I.) bilden, sind nach dem Vf. Gemische aus den einfachen Reaktionsprodd. mit in Bzl. als Organosol gel. kolloidalen NaCl, bei Na-Malonester und Chloressigester also Gemische von Äthenyltricarbonsäureester und kolloidalem NaCl (II.).

$$\text{I. } ClCH_2\cdot CO_2C_2H_5 + C_2H_5\cdot CH : C(ONa)OC_2H_5 = C_{11}H_{18}O_6ClNa$$
$$\text{II. } C_{11}H_{18}O_6ClNa = C_2H_5O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaCl.$$

Die Möglichkeit des Auftretens eines *Benzolsols von NaCl* ist gegeben, da NaCl in Bzl. so gut wie unl. ist. Durch den indifferenten, leichtflüchtigen PAe. wird das kolloidal gel. Organosol abgeschieden; der Nd. enthält 65—70% NaCl statt der für das Additionsprod. $C_{11}H_{18}O_6ClNa$ berechneten 18,03%; bringt man ihn wieder mit Bzl. zusammen, so löst er sich trotz des Gehalts von 65—70% NaCl mit den ursprünglichen Eigenschaften auf; versetzt man die so erhaltene Lsg. abermals mit PAe., so entsteht von neuem Fällung, die sich abermals unverändert in Bzl. löst. Die gefällte Substanz ist nicht das reine NaCl-Organosol, sondern eine Adsorptionsverb. desselben mit einem organischen Komplex.

Bei der Dialyse des Gemisches gegen Bzl. findet die Diffusion des *Äthenyltricarbonsäureesters* nur sehr langsam statt, und das Sol geht nach einigen Tagen teilweise in das Gel über, das sich auf der Dialysatormembran als Gallerte absetzt, während schließlich in der Lsg. durch PAe. nur mehr eine geringe Trübung hervorgerufen wird. Im Gel ist bis zu 80% NaCl enthalten. Das Gel kann auch durch längeres Erhitzen der Mischung von Chloressigester und Natriummalonester in Bzl. erhalten werden. — Die adsorbierte organische Komponente besteht aus Äthenyltricarbonsäureester u. dem Na-Salz eines höhermolekularen, rotbraunen Nebenprod. Die Schutzwrkg. der organ. Komponente auf das NaCl-Sol ist bei Anwendung von Natriumäthylmalonester größer als bei Na-Malonester. — Die durch PAe. erhaltenen Fällungen sind wenig beständig; sie gehen beim Trocknen fast vollständig in den Gelzustand über. Durch W., Methyl- und Äthylalkohol wird kristallinisches NaCl aus dem fl. Organsol ausgefällt, durch W. am leichtesten, durch A. am langsamsten, entsprechend der Löslichkeit. — Das durch Fällung mit PAe. erhaltene, getrocknete Kolloid ist eine amorphe, gelbe M., die wss., orangefarbige Lsg. reagiert gegen Lakmus neutral. Das Gel ist amorph, leicht zerbrechlich, dunkelorange gefärbt, löst sich ohne Rückstand mit Orangefarbe in W., die Lsg. reagiert neutral u. trübt

sich beim Ansäuern milchig unter Entfärbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39.** 1436 bis 1441. 21/4. [4/4.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) Bloch.

F. O. Doeltz, *Versuche über das Verhalten von Zinkoxyd bei höheren Temperaturen.* Mit **C. A. Graumann.** Die Vff. benutzten für Temperaturen bis zu 1400° einschliefslich Röhrenöfen von Heraeus, für Temperaturen bis zum Schmelzpunkt des Pt den nachstehend beschriebenen Mikroofen von Doeltz, für Temperaturen bis zu 1200° auch selbstgebaute Röhrenöfen, bei denen die Platinwicklung unmittelbar in reinem, ausgeglühtem Kieselgur liegt; die Temperaturen wurden mit dem Le Chatelierschen Pyrometer gemessen. — Der im Original abgebildete *Mikroofen* besteht aus einem Platindraht und einem Mikroskop; der Platindraht, etwa 0,15 mm stark, wird zwischen beiden Klemmen des Ofens eingespannt, das Mikroskop wird horizontal vor den Draht gelegt; ein Strom von 5 Ampère u. 1—2 Volt genügt, um den Draht weifsglühend zu machen. Streut man auf den glühenden Draht ZnO, so bleibt es haften; heizt man den Draht bis fast zum Schmelzen (1710°), so erfolgt rapide Verdampfung des ZnO unter B. von nadelförmigen Kristallen. — Nebenstehendes Diagramm, Fig. 59, gibt die gefundene Verflüchtigung innerhalb zweier Stunden an. Beim *Rösten von Zinkblende* ist eine Verdampfung von ZnO nicht zu befürchten. Mittelbar kann durch Reduktion Verflüchtigung eintreten. — Käufliches Zinkoxyd gibt beim ersten Glühen CO_2 ab. (Metallurgie 3. Heft 7 u. 8. 10 SS. 8/4. u. 22/4. Sep. v. Vf. Clausthal.) Bloch.

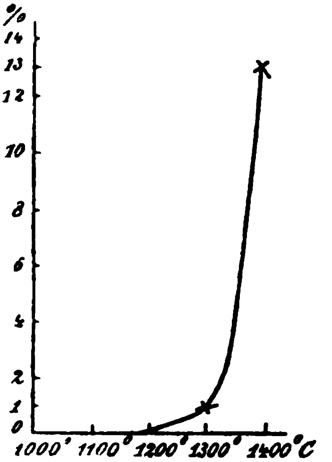


Fig. 59.

R. J. Strutt, *Über die Verteilung von Radium in der Erdkruste und über die innere Wärme der Erde.* Rutherford hat die Vermutung ausgesprochen, dafs der Radiumgehalt der Erde genügt, um das Temperaturgefälle in der Nähe der Oberfläche zu erklären. Seine Schlüsse basieren auf den Messungen von Elster und Geitel über den Gehalt an Ra-Emanation im Boden. Um weiteres Material zur Prüfung dieser Frage herbeizuschaffen, untersucht Vf. den Ra-Gehalt verschiedener felsiger Bestandteile der Erdkruste durch ihre Fähigkeit, Ra-Emanation zu entwickeln, deren Betrag quantitativ durch den Vergleich mit einem Uranmineral von bekanntem Ra-Gehalt ermittelt wurde. Die Resultate der sehr eingehenden Unters. werden folgendermafsen zusammengefafst: In allen Gesteinen kann Ra leicht entdeckt werden; Granite enthalten im allgemeinen am meisten Ra, basische Felsen am wenigsten. Die Verteilung des Ra ist gleichförmig genug, einen ungefähren Überschlag über den in jeder Tiefe vorhandenen Gesamtgehalt zu gestatten. Die Erdkruste kann nicht tiefer sein als 45 (engl.) Meilen, denn anderenfalls müfste die Wärmeausstrahlung gröfser sein, als sie tatsächlich beobachtet wird. Das Erdinnere mufs aus vollständig anderem Stoffe bestehen als die Kruste. Der Mond besteht wahrscheinlich gröfstenteils aus Felsen, und dann mufs die Temperatur in seinem Innern viel höher sein als die der Erde. Dies erklärt auch die stark vulkanische Struktur des Mondes. Eisenmeteoriten enthalten sehr wenig oder gar kein Ra,

steinige dagegen etwa so viel wie die entsprechenden terrestrischen Gesteine. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 472—85. 14/5. [5/4.*].) SACKUR.

A. Lottermoser, *Über kolloidale Salze. II. Bildung von Hydrosolen durch Ionenreaktionen.* Nach den früheren Untersuchungen des Vfs. (J. f. pr. Chem. [2] **72**. 39; C. **1905**. II. 450) war anzunehmen, daſs die Fällung des AgJ-Hydrosols durch $AgNO_3$ wie die von As_2S_3 durch $BaCl_2$ vor sich gehe, d. h. daſs von dem negativ geladenen AgJ-Hydrosol AgOH absorbiert, und in der Lsg. H· nachzuweisen wäre. Es hat sich aber gezeigt, daſs die Ionenrk. A (vgl. die angezogene Stelle) so verläuft, daſs zunächst AgJ-Hydrosol entsteht, daſs dieses gegen Ende der Rk. ins Gel übergeht, wobei die Fällung vollständig wird, und daſs schlieſslich das Gel bei überschüssig zugesetztem $AgNO_3$ 0,1°/₀ seines Gewichts davon aufnimmt. Dialysiertes AgJ-Hydrosol nach Rk. A bewirkt mit überschüssiger $AgNO_3$-Lsg. nur minimale Gelbildung, weil Umladung des Hydrosols in das positiv geladene eintritt. Eine ausgiebige Fällung tritt aber durch vorsichtigen Zusatz von $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. ein. Das Gewicht eines so gefällten Gels ist stets gröſser als das eines solchen, das durch Fällung des Hydrosols mit verd. HNO_3 entstanden ist. Es ist also die Gelbildung im ersteren Falle auf eine Ionenrk. zurückzuführen, weil das $AgNO_3$ mit dem überschüssigen J′ reagiert.

Vf. erkennt im folgenden das Verdienst JORDIS' an, erkannt zu haben, daſs die scheinbaren Verunreinigungen der Hydrosole für deren Existenz wichtig sind, aber er wehrt sich dagegen, daſs die Anschauung desselben Autors, daſs sie chemisch gebunden seien, richtig ist. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 374—82. 14/4.) MEUSSER.

J. de Kowalski und **P. B. Huber**, *Über die Spektren der Legierungen.* Es ist bekannt, daſs aus dem Spektrum eines Funkens einige Linien verschwinden, wenn man in den Stromkreis eine Selbstinduktion einschaltet. Theoretische Überlegungen machen es wahrscheinlich, daſs der Einfluſs der Selbstinduktion ein anderer wird, wenn die Elektroden nicht aus reinem Metall, sondern aus einer Legierung bestehen. Diese Vermutung bestätigte sich, und zwar ist die Anzahl der verschwindenden Linien bei Anwendung der Legierungen kleiner. Für Cu-Zn- und Cu-Mg-Legierungen sind diese nicht verschwindenden Linien dieselben; sie gehören dem Spektrum des Cu an. Mit einer einzigen Ausnahme kommen sie auch im Bogenspektrum des Cu nach KAYSER und RUNGE vor. Offenbar ist die Temperatur zwischen den Legierungselektroden höher als beim reinen Cu. Dann muſs man annehmen, daſs die Verdampfungstemperatur der Legierung höher ist als die des reinen Cu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 994—96. [30/4.*].) SACKUR.

Organische Chemie.

Maurice Delacre, *Über das Acetylchlorid als Reagens auf Pinakolinalkohole.* HENRY hat (S. 997) die Rk. mit Acetylchlorid benutzt, um den nach der GRIGNARDschen Methode hergestellten tertiären A. u. den Pinakolinalkohol zu unterscheiden. Vf., der das Pinakolin u. seine Derivate zum Gegenstand seines besonderen Studiums gemacht hat, sucht die Unhaltbarkeit dieser Unterscheidung darzutun u. macht bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, daſs das Dimethylisopropylcarbinol HENRYs, dessen Kp. von verschiedenen Seiten verschieden, von HENRY bei 116—117°, gefunden wurde, wohl noch nicht rein ist, daſs man vielmehr erwarten muſs, nach hinreichender Reinigung in ihm einen bei Zimmertemperatur festen Körper zu finden. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 134—39. 3/3.*) LEIMBACH.

B. Menschutkin, *Über Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums.* VI. Mitteilung: *Über das Monoätherat des Magnesiumbromids und seine Löslichkeit in Äther.* (Forts. von Iswiestja d. Petersburg. Polytechn. 4. 101; C. **1906**. I. 647; vgl. auch S. 335.) Bei gegenseitiger Einw. von Br u. Mg in Ggw. von Ä. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 610; C. **1903**. II. 1237) werden als Endprod. zwei nicht mischbare Flüssigkeitsschichten erhalten. Aus der unteren kristallisiert beim Erkalten derselben das Diätherat: $MgBr_2 \cdot 2$ Ä. heraus. Die zurückbleibende Mutterlauge scheidet beim Versetzen derselben mit Bzl. oder Lg. das fein kristallinische Monoätherat: $MgBr_2 \cdot (C_2H_5)_2O$ ab, das sich im überschüssigen Ä. nur sehr langsam auflöst. Das Diätherat wandelt sich bei Temperaturen über 30° vollständig in das Monoätherat um. Hierauf basiert folgende bequeme Darstellung dieser letzten Verb.: Ein Kolben mit der unteren Ätherschicht des Reaktionsprod. wird durch Korke mit einem $CaCl_2$-Rohr geschlossen und auf ein Wasserbad von 40 bis 45° zur teilweisen Entfernung des Ä. hingestellt. Nach einigen Minuten erstarrt der Kolbeninhalt zu einer kristallinischen M., welche im Exsikkator auf Tonplatten getrocknet wird. Dieselbe besteht aus dünnen, langen, sehr hygroskopischen Nadeln des reinen Monoätherats.

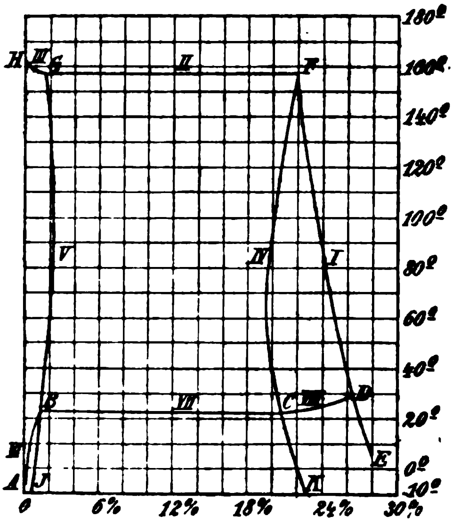


Fig. 60.

Die sehr komplizierten u. einzig dastehenden Löslichkeitsverhältnisse des Mono- und Diätherats in Ä. lassen sich an der Hand der Fig. 60 übersehen, in welcher als Abszissen Mol.-% des $MgBr_2$ und als Ordinaten die zugehörigen Temperaturen aufgetragen wurden. Es bedeuten in dieser Fig.: *ABCD* = die Löslichkeitskurve des Diätherats, *EDFGH* = Löslichkeitskurve des Monoätherats, *IBG* = Löslichkeitskurve der unteren, konz. Ätherschicht in der oberen, verd., *KCF* = Löslichkeitskurve der oberen, verd. Ätherschicht in der unteren, konz. Die Löslichkeit des Diätherats in Ä. steigt zunächst mit der Temperatur (längs *AB*) bis zu 22,8°. Bei dieser Temperatur schmilzt das Diätherat und das monovariante System: verd. äth. Lsg. + festes Diätherat geht in das nonvariante: verd. äth. Lsg. + konz. äth. Lsg. + festes Diätherat über. Wird der $MgBr_2$-Gehalt größer als 39,4%, so verschwindet die obere, verd., äth. Lsg., u. der F. des Diätherats steigt bis zu 30°, entsprechend einem Gehalt von 47,4% $MgBr_2$, bei welcher Temperatur das Diätherat sich vollständig in das Monoätherat umwandelt. Die Löslichkeit des Monoätherats nimmt mit steigender Temperatur, längs *EDF*, stetig ab. Bei 158° in *F* zerfällt die gesättigte konz. Lsg. in festes Monoätherat u. eine obere, verd. Lsg. mit 4,3% $MgBr_2$. Ist dieser Prozeß zu Ende, so nimmt die Löslichkeit des Monoätherats mit der Temperatur weiter, längs *HG* ab. Wird die Temperatur des durch die Punkte *BC* angegebenen nonvarianten Systems erhöht, so verschwindet das feste Diätherat vollständig, und es bleiben zwei nicht mischbare Ätherlösungen zurück, deren Zus. mit steigender Temperatur sich folgendermaßen ändert: Die Löslichkeit der unteren,

konz. Schicht in der oberen, verd. (Kurve *B G*) nimmt bis zu 100° etwas zu, weiter wieder ab. Im Gegensatz hierzu nimmt die Löslichkeit der oberen, verd. Schicht in der unteren, konz. (Kurve *C F*) zunächst bis zu 70° ab, dann aber wieder zu. Die Kurvenzweige *IB*, *KC* u. *ED* entsprechen metastabilen Zuständen, die sich leicht realisieren lassen.

Das geschilderte Zustandsdiagramm wurde auf Grund folgender Zahlendaten konstruiert:

Kurve I: Zus. der gesättigten Lsgg. des $MgBr_2 \cdot (C_2H_5)_2O$ in Äther (untere Schicht).

Temperatur . .	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Mol.-% $MgBr_2$.	28,1	27,6	27,1	26,6	26,1	25,6	25,1	24,6	24,2
Temperatur . .	90°	100°	110°	120°	130°	140°	150°	158°	
Mol.-% $MgBr_2$.	23,8	23,5	23,2	22,9	22,6	22,3	22,1	21,9.	

Kurve III: Zus. der gesättigten Lsgg. des $MgBr_2(C_2H_5)_2O$ in Äther (obere Schicht).

Temperatur	158°	158°	159°	162°	170°
Mol.-% $MgBr_2$	1,72	1,20	0,56	0,11	0,05.

Kurve IV: Zus. der gesättigten Lsgg. des Ä. in den gesättigten Lsgg. des $MgBr_2$.

Temperatur . .	—10°	0°	+10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
Mol.-% $MgBr_2$.	22,5	21,9	21,3	20,8	20,3	19,9	19,6	19,5	19,5
Temperatur . .	80°	90°	100°	110°	120°	130°	140°	150°	158°
Mol.-% $MgBr_2$.	19,6	19,8	20,1	20,4	20,7	21,0	21,3	21,6	21,9.

Kurve V: Löslichkeit der gesättigten Lsg. des Monoätherats in reinem Ä.

Temperatur . .	—10°	0°	+10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
Mol.-% $MgBr_2$.	0,75	0,95	1,15	1,35	1,55	1,75	1,95	2,12	2,24
Temperatur . .	80°	90°	100°	110°	120°	130°	140°	150°	158°
Mol.-% $MgBr_2$.	2,33	2,37	2,41	2,37	2,33	2,24	2,12	1,95	1,75.

(Iswiestja d. Petersburger Polytechn. Inst. 1906 5. 159—89. 4/5. [1/2.] Sep. v. Vf.)
v. ZAWIDZKI.

B. Menschutkin, *Über Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums.* VII. Mitteilung. *Über Verbindungen des Magnesiumbromids u. Magnesiumjodids mit Isopropylalkohol und Trimethylcarbinol* (s. vorsteh. Ref.). Die Verbb. $MgBr_2 \cdot 4(CH_3)_2CHOH$ — F. 139°; $MgBr_2 \cdot 4(CH_3)_3COH$ — F. 80°; $MgJ_2 \cdot 6(CH_3)_2CHOH$ — F. 138° u. $MgJ_2 \cdot 4(CH_3)_3COH$ — F. 110° (unter Zers.) wurden durch Einw. der betreffenden Alkohole auf die entsprechenden Diätherate $MgX_2 \cdot 2Ae$ dargestellt. Sie stellen hygroskopische, ausgezeichnet kristallisierende (in kleinen Nadeln) Körper dar, die, im Gegensatz zu analogen Verbb. primärer Alkohole, statt 6, meistenteils nur 4 Alkoholmolekeln pro MgX_2 enthalten. Für die Löslichkeit dieser Verbb. in den entsprechenden Alkoholen hatte Vf., nach der ALEXEJEWschen Methode, folgende Zahlen erhalten:

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 4(CH_3)_2CHOH$ in Isopropylalkohol:

Temperatur . . .	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Mol.-% Alkoholats	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	11,7	12,6	13,7	15,1
Temperatur . . .	100°	110°	120°	125°	130°	133°	136°	138°	139°	
Mol.-% Alkoholats	16,8	19,1	22,3	24,9	28,7	34,0	42,0	56,2	100	

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 4(CH_3)_3COH$ in Trimethylcarbinol:

Temperatur	24,4°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°
Mol.-% Alkoholats . . .	0,005	0,15	0,8	1,6	2,5	3,5	4,9	6,9

Temperatur	60°	65°	70°	75°	77,5	79°	80°
Mol.-% Alkoholats	9,5	13,6	20,4	32,6	46,7	62,3	100

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6(CH_3)_2CHOH$ in Isopropylalkohol:

Temperatur	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Mol.-% Alkoholats	11,2	11,8	12,4	13,0	13,8	14,8	16,0	17,4	19,0
Temperatur	100°	110°	120°	125°	130°	133°	136°	137°	138°
Mol.-% Alkoholats	20,8	23,2	26,5	29,4	34,1	40,5	50,6	59,5	100

Die Löslichkeitskurven der Kristallalkoholate primärer, sekundärer u. tertiärer Alkohole unterscheiden sich voneinander bedeutend. Diejenige der Verb. $MgBr_2 \cdot 4(CH_3)_2CHOH$ nimmt einigermaßen eine Mittelstellung zwischen den Löslichkeitskurven der Alkoholate $MgBr_2 \cdot 6CH_3CH_2OH$ u. $MgBr_2 \cdot 4(CH_3)_3COH$ ein. (Iswiestja d. Petersburger polytech. Inst. 1906. 5. 191—205. 4/5. [1/2.] Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

A. E. Tschitschibabin, *Zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Äthoxyls durch Radikale. Eine Synthese von Acetalsäureestern und von homologen Äthoxyakrylsäuren.* Die Rk. zwischen Orthoameisensäureester, Zink und α-Brompropionsäureester verläuft nicht, wie REFORMATSKI u. SSOKOLOWSKI (S. 336. 338) angenommen, sondern analog der vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 186; C. 1904. I. 638) entdeckten Rk. zwischen Orthoameisensäureester u. metallorganischen Verbb., d. h. es wird nur eine der Äthoxylgruppen des Orthoesters ersetzt, und es entsteht statt des sauren Trimethylisobutancarbonsäureesters das *Acetal* des *Formylpropionsäureesters*, $(C_2H_5O)_2CHCH(CH_3)CO_2C_2H_5$, das wie das isomere Acetal des Acetessigesters (vgl. CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2731) leicht in den *Ester* von *Äthoxymethakrylsäure*, $CH(OC_2H_5):C(CH_3)COOC_2H_5$, übergehen kann. Dieser Ester sowie die ihm entsprechende S. haben REFORMATSKI und SSOKOLOWSKI statt der von ihnen gedachten s-Trimethylisobutantricarbonsäuren, bezw. -ester vorgelegen. Mit Bromessigester entsteht analog die β-Äthoxyakrylsäure, $CH(OC_2H_5):CHCOOH$. — Die Rk. zwischen Zn, Orthoameisen- u. α-Halogensäureester bildet danach eine neue Methode zur Darst. von Acetalen der β-Aldehydsäureester und von äthoxylierten Derivaten der Akrylsäure und ihrer Homologen.

Experimenteller Teil. Orthoameisensäureester wurde mit Zinkspänen und etwas überschüssigem α-Bromester bei 60—70° einwirken gelassen. Mit α-Brompropionsäureester erhielt Vf. aus 25 g Orthoester 15—18 g der von REFORMATSKI beschriebenen Fraktion, Kp. 190—225°, aus der durch Verseifen mit KOH die rohe *Acetalsäure*, $(C_2H_5O)_2CHCH(CH_3)COOH$, als Hauptprod. erhalten wurde. Das durch fraktionierte Fällung des K-Salzes mit $AgNO_3$ gewonnene Ag-Salz, zll. in W., in wss. Lsg. sich zers., entsprach der Zus. $C_8H_{15}O_4Ag$. Bei der Dest. zers. sich die Acetalsäure unter CO_2-Entw. und Hinterlassung von etwas β-Äthoxymethakrylsäure in das *Äthylacetal* des *Propylaldehyds* und anscheinend einen noch unbekannten *Äthyläther* des *Propenylalkohols*, $CH_3CH:CHOC_2H_5$. Die Salze der Acetalsäure sind ll. und unkristallisierbar; die Salze der Schwermetalle sind in wss. Lsgg. sehr unbeständig. Der aus dem trocknen Ag-Salz durch C_2H_5J in absolut äth. Lsg. gewonnene *Äthylester* siedet zum größten Teil bei 210—215° unter geringer Zers. — *β-Äthoxymethakrylsäure*, $C_2H_5OCH:C(CH_3)COOH$ (angeblicher Monoäthylester der symm. Trimethylisobutentricarbonsäure). B. aus dem rohen Acetalester bei 12-stdg. Behandlung mit der 10-fachen Menge 5%ig. HCl unter häufigem Umschütteln in der Kälte und darauf folgende Verseifung des Esters. Aus PAe. ziemlich große Prismen, F. 109°, wl. in k. W. Ihre Konstitution ergibt sich außer durch ihre B. aus dem Acetalester, noch aus ihrem Verhalten gegen Mineralsäuren, wobei sie in CO_2, *A.* u. Propylaldehyd zerfällt. K-Salz, undeutlich kristallinische M., sll. in

W. — *Äthylester.* B. bei 2-stdg. Kochen vom trocknen Ag-Salz der S. mit der absolut äth. Lsg. von C_2H_5J am Rückflußkühler. $D^{20}{}_4$. 0,9753, Kp. 200—201°. DD., nach V. MEYER in Äthylbenzoat 5,71. — Bei Einw. von Bromessigester u. Zn auf Orthoameisensäureester wurde aus der Fraktion, Kp. 190—200°, die *β-Äthoxyakrylsäure*, $CH(OC_2H_5):CHCOOH$, abgeschieden. Aus PAe. farblose, aus h. W. nadelförmige Kristalle, F. 110,5°, in k. W. etwas löslicher als die Äthoxymethakrylsäure, anscheinend identisch mit der von MERZ u. OTTO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1108) beschriebenen S. (vergl. noch CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1020). Zerfällt mit Mineralsäuren in CO_2, A. u. Acetaldehyd. Ag-Salz, $C_5H_7O_3Ag$, weißes Pulver, swl. in W. Die kryoskopische Molekulargewichtsbest. in Bzl. ergab für die S. 217 statt 116 (vgl. auch SSOKOLOWSKI, l. c.), während der *Äthylester*, $CH(OC_2H_5):CH \cdot COOC_2H_5$, Fl., $D^{20}{}_0$. 0,9983, $D^0{}_0$. 1,0174, Kp. 195—196°, in Äthylbenzoat DD. 5,31 und 5,28, ber. 4,99, gab. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 326—36.) ROTH-Breslau.

Ludwig Ramberg, *Über die Antimonverbindung der Thioglykolsäure.* (Vergl. KLASON u. CARLSON, S. 1089). Der Vf. prüfte die Verwendbarkeit der Sb-Verbb. der Thioglykolsäure für die elektrolytische Best. des Antimons. Es gelingt zwar unter gewissen Bedingungen, das Metall aus der Lsg. der unten erwähnten Säure $C_4H_5O_4S_2Sb$ anfangs silberglänzend und festhaftend abzuscheiden, es wird jedoch immer schwarz und schwammig, sobald die größte Menge davon ausgeschieden ist; die Fällung des Sb aus dem Na-Salz mittels H_2S aber ist praktisch eine vollständige. — *Verb.* $C_4H_5O_4S_2Sb = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot Sb{<}\begin{matrix} O \cdot CO \\ S \cdot CH_2 \end{matrix}$; entsteht durch Kochen einer $^1/_2$-n. Lsg. von Thioglykolsäure mit Antimonoxyd; ziemlich starke S.; 1 l W. löst 14,3 g = 0,0475 Mol. bei 25°. Die Löslichkeit steigt schnell mit der Temperatur; wl. in Eg. und Phenol. — K-Salz; Kristalle, sll. in W. — $NaC_4H_4O_4S_2Sb + H_2O$; farblose, in W. sll., prismatische Kristalle. — $Ba(C_4H_4O_4S_2Sb)_2 + 2H_2O$; weiße, glänzende Nädelchen, sll. in h. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1356—58. 21/4. [2/4.] Lund. Univ.-Lab.) BLOCH.

Theodor Curtius, *Einwirkung von salpetriger Säure auf Polyglycinester.* I. Abhandlung. **Theodor Curtius** u. **August Darapsky**, *Über Diazoacetylaminoessigsäureäthylester.* Wegen der Wichtigkeit, von welcher Diazoverbb. und aus ihnen darstellbare Körper für den analytischen Nachweis der Länge der Glycylkette in den Polypeptiden sind (CURTIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1295; C. **1904**. I. 1333), haben die Vff. HNO_2 auf den für die Diazobildung präformierten (vergl. CURTIUS, MÜLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1264; C. **1904**. I. 1333) Glycylglycinester einwirken lassen u. dabei Diazoacetylaminoessigsäureäthylester gewonnen, der alle Rkk.

$$NH_2CH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5 \longrightarrow N_2:CHCO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$$

des Diazoessigesters in Bezug auf die Ersatzfähigkeit der Azogruppe N : N aufweist.

Experimenteller Teil. *Diazoacetylaminoessigsäureäthylester* (*Diazoacetylglycinäthylester*), $C_6H_9O_3N_3$; man löst 9,8 g salzsauren Glycylglycinester in 40 ccm Natriumacetatlsg. (2 Mol. im l), fügt zunächt unter guter Eiskühlung eine Lsg. von 5 g $NaNO_2$ in 10 g W., dann 2 ccm Eg. zu und läßt die Mischung ruhig 5 Stdn. in Eiswasser stehen. Glänzende, gelbe Blätter (aus der dreifachen Menge sd. A.), F. 107°, mäßig l. in k. W., sll. in w. W., zers. sich bei längerem Erhitzen damit unter Gasentw. und Entfärbung; ll. in h. Bzl. und w. A., sll. in k. Chlf., swl. in A., swl. in Lg. Gibt mit $FeSO_4$ und NaOH Hydrazin. — *Dijodacetylaminoessigsäure*, *Äthylester*, $C_6H_9O_3NJ_2 = J_2CHCO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Aus 1,7 g Diazoacetylglycinester, 100 ccm absol. Ä. und 2,5 g Jod. Farblose Kristalle (aus wenig

w. A.), F. 127—128° zu einer braunroten Fl., wl. in W., Ä. und Lg., ll. in w. A., Bzl. und Chlf. — *Oxyacetylglycin*, *Äthylester*, $C_6H_{11}O_4N$ = $CH_2(OH)CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. B. Man erwärmt 1,7 g Diazoacetylglycinester mit 10 ccm W. etwa $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad, bis die N-Entw. beendet ist. Farblose Prismen (aus Bzl.), F. 68,5°; sll. in k. W., A. u. Chlf., in w. Bzl., swl. in Ä. und Lg.

Acetylglykolsäureglycin, *Äthylester*, $C_8H_{13}O_{15}N$ = $CH_3CO \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$. B. Aus 17 g Diazoacetylglycinester und 0,8 g Eg. bei Kühlung mit Eis. Farblose, silberglänzende Blättchen (aus w. Bzl.), F. 88—89°; sll. in W., A. u. Chlf., mäßig l. in Ä. u. k. Bzl., wl. in h. Lg. — *Benzoylglykolsäureglycin*, *Äthylester*, $C_{13}H_{15}O_5N$ = $C_6H_5CO \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NHCO_2C_2H_5$. B. Man kocht eine Lsg. von 1,7 g Diazoacetylglycinester in 20 ccm Bzl. mit 1,2 g Benzoesäure auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentw. Feine, leichte Nadeln (aus der 150-fachen Menge von sd. W.), F. 94,5°, sll. in Chlf., ll. in A., l. in Ä. u. Bzl., wl. in w. W. u. Lg. — *Hippurylglykolsäureglycin*, *Äthylester*, $C_{15}H_{18}O_6N_2$ = $C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2 CO_2C_2H_5$. B. Durch Kochen von Diazoacetylglycinester u. Hippursäure in Benzollsg. Haarfeine, seidenglänzende Nadeln (aus h. W.), F. 88°, sll. in Chlf., ll. in A. und Bzl., wl. in Lg. und Ä., l. in 10 Tln. sd. W. — *Chloracetylglycin*, *Äthylester*, $C_6H_{10}O_3NCl$ = $CH_2ClCO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Man leitet in eine Suspension von 1,7 g Diazoacetylglycinester in 100 ccm absol. Ä. trockene HCl ein. Leichte, glänzende, farblose Nadeln (aus sd. Lg.), F. 62—63°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1373 bis 1378. 21/4. [31/3.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

Theodor Curtius, *Einwirkung von salpetriger Säure auf Polyglycinester*. II. Abhandlung. **Theodor Curtius** und **James Thompson**, *Über Diazoacetylglycylaminoessigsäureäthylester* (*Diazoacetylglycylglycinester*). *Hydrochlorat des Diglycylglycinesters*, $C_8H_{15}O_4N_3 \cdot HCl$ = HCl, $NH_2CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NH_2CH_2CO_2C_2H_5$, dargestellt nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2984; C. **1903**. II. 1111); seidenglänzende Nadeln. — *Diazoacetylglycylglycin*, *Äthylester*, $C_8H_{12}O_4N_4$ = $N_2:CHCO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. Darstellung: Man trägt 20 g Diglycylglycinesterchlorhydrat, das durch achttägiges Stehen über KOH von überschüssigem HCl vollständig befreit ist, in 100 ccm einer zweifach n. Natriumacetatlsg. ein u. fügt unter Eiskühlung zuerst eine Lsg. von 8 g $NaNO_2$ in 15 ccm W., dann 5 ccm Eg. zu u. läßt 5 Stdn. in Eiswasser stehen. Gelbe, glänzende, aus Prismen zusammengesetzte Blättchen (aus h. A.), F. 159—160° unter Aufschäumen, sll. in k. W., unl. in Ä.; wird durch verd. Mineralsäuren leicht unter N-Entw. angegriffen. — *Dijodacetylglycylglycin*, *Äthylester*, $C_8H_{12}O_4N_2J_2$ = $J_2CHCO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Man suspendiert fein gepulverten Diazoester in absol. A. und trägt Jod ein. Gelbliche, seidenglänzende Nädelchen (aus h. A.), F. 169° zu einer braunen Fl.; zwl. in k. A., swl. in Äther. — *Chloracetylglycylglycin*, *Äthylester*, $C_8H_{13}O_4N_2Cl$ = $CH_2ClCO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Man suspendiert 2 g Diazoester in 50 ccm absol. A. und versetzt mit ca. 6 g alkoh. HCl (enthaltend 1,6 g HCl). Farblose Schuppen (aus h. A.), F. 151°, l. in Aceton u. Chlf., swl. in Ä. — *Oxyacetylglycylglycin*, *Äthylester*, $C_8H_{14}O_5N_2$ = $CH_2(OH)CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Man kocht 2 g Diazoester mit 50 ccm W. 15 Minuten lang und dampft im Vakuum ein. Farblose, mkr. Nädelchen (aus A.), F. 108°, ll. in k. W. u. h. A., unl. in Äther.

Acetylglykolsäureglycylglycin, *Äthylester*, $C_{10}H_{16}O_6N_2$ = $CH_3CO \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Man trägt 1,5 g Diazoester in 2 g Eg. allmählich ein. Mkr., gelbliche, federförmige Gebilde (aus A.), F. 124°; l. in W., Chlf., A. u. Aceton, swl. in Lg. u. Ä. — *Benzoylglykolsäureglycylglycin*, *Äthylester*, $C_{15}H_{18}O_6N_2$ = $C_6H_5CO \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Man kocht 1,3 g gepulverten Diazoester mit einer Lsg. von 0,7 g Benzoesäure in 130 ccm Bzl. 15 Min. lang unter Rückfluß. Farblose, leichte, feine Prismen (aus A. oder W.), F. 131°, swl. in Ä. —

Hippurylglykolsäureglycylglycin, Äthylester, $C_{17}H_{21}O_7N_3$ = $C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Man erhitzt 2 g Diazoester, gelöst in 100 ccm ganz absol. A., mit 1,6 g Hippursäure bis zum Aufhören der N-Entw. Farblose Nädelchen (aus h. W.), F. 148—149°, sll. in A., swl. in Ä. und Bzl. — *Hippurylglycylglykolsäureglycylglycin, Äthylester*, $C_{19}H_{24}O_8N_4$ = $C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$. B. Durch Kochen von 1,5 g Diazoester in alkoh. Lsg. mit 1,5 g Hippurylglycin. Weiſse, garbenförmig angeordnete Nädelchen (aus h. A.), F. 204—205° unter Braunfärbung; unl. in Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1379—83. 21/4. [31/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

Bloch.

Theodor Curtius, *Einwirkung von salpetriger Säure auf Polyglycinester.* III. Abhandlung. **Theodor Curtius** und **James Thompson**, *Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetylglycinester und Diazoacetylglycylglycinester.* Analog dem Diazoacetylbisglycylglycinamid (Curtius, Gumlich, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1296; C. **1904**. I. 1335) werden auch die Diazoamide des Diglycylglycins u. Glycylglycins erhalten, wenn man die Diazoester (vgl. die voranst. Reff.) in wenig W. suspendiert und unter guter Eiskühlung NH_3 einleitet; der Ester geht zunächst in Lsg., man läſst die sich ausscheidenden Diazoamide noch 1 Stde. in einer Kältemischung stehen, wäscht mit wenig Eiswasser u. trocknet im Exsikkator. — *Diazoacetylglycinamid*, $C_4H_6O_2N_4$ = $N_2 : CHCO \cdot NHCH_2CONH_2$; citronengelbe, glänzende Blättchen (aus h. A.) oder quadratische Pyramiden und Würfel (aus W.), F. gegen 160° unter Braunfärbung, ll. in A., unl. in Ä., sll. in W. — *Diazoacetylglycylglycinamid*, $C_6H_9O_3N_5$ = $N_2 : CHCO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CONH_2$; man reibt den Ester mit der 25-fachen Menge W. an und leitet NH_3 unter Kühlung ein, so daſs alles in Lsg. geht; hellgelbe Kristalle (aus A.), F. 175° unter Zers. u. Braunfärbung. Diese Diazoglycinamide verhalten sich ganz wie Diazoacetamid.

Läſst man jedoch auf die beiden Ester viel wss. NH_3 ohne besondere Kühlung oder besser bei Zimmertemperatur auf die Diazoamide die 10—15-fache Menge von gesättigtem wss. NH_3 bis zur völligen Lsg. einwirken und dunstet die Fll. im Vakuum ein, so erhält man Körper, die das allergröſste Interesse beanspruchen; sie sind fast farblos, glasartig, leicht zerreiblich, sie enthalten 1 Molekül NH_3 mehr als das Diazoamid (Diazoacetylglycinamid + NH_3 = $C_4H_9O_2N_5$; Zersetzungspunkt gegen 149° unter Aufschäumen; Diazoacetylglycylglycinamid + NH_3 = $C_6H_{12}O_3N_6$; ZP. 153° unter Aufschäumen); bei ihrer Darst. entweicht kein N aus der Diazoverb., so daſs man annehmen muſs, daſs das NH_3 sich in den Azomethanring eingeschoben hat:

$$NH{<}{}^{NH}_{NH}{>}CHCO \cdot NHCH_2CONH_2 \text{ u. } NH{<}{}^{NH}_{NH}{>}CHCO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CONH_2.$$

Mit derartigen Triiminoverbb. lassen sich die Eigenschaften dieser Körper sehr gut in Einklang bringen; sie sind in W. und A. auſserordentlich, in indifferenten Medien gar nicht l., sie reagieren deutlich sauer, sind Säureamide, geben mit verd. Alkalien schon in der Kälte NH_3 ab, zeigen keinerlei Rk. einer fetten Diazoverb.; sie reduzieren nicht ammoniakal. Ag-Lsg., kondensieren sich nicht, wie Hydrazine, mit Benzaldehyd, liefern beim Kochen mit verd. H_2SO_4 weder Hydrazin-, noch Hydroxylaminsalz, noch entweicht N oder CO_2. Aus dem Prod. $C_4H_9O_2N_5$ und Bromwasser entstehen sofort weiſse, seideglänzende, in k. W. wl. Blättchen, die sich schon bei Zimmertemperatur unter Abgabe von Br zers.; höchst merkwürdig und charakteristisch ist aber die Einw. von $NaNO_2$ und Eg.; mischt man die möglichst konz. Lsgg. des farblosen Diazoamids und des $NaNO_2$ u. setzt unter starker Eiskühlung Eg. zu, so entsteht eine tief violett gefärbte Fl., welche beim Durchschütteln mit Ä. rötlichviolette Kristalle ausfallen läſst; sie zers. sich unter Auf-

schäumen gegen 120°, sind in W. sll. mit permanganatähnlicher Farbe, verpuffen bei gelindem Erhitzen auf dem Platinblech oder beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 wie Schiefspulver, färben sich, den Dämpfen von rauch. HNO_3 ausgesetzt, tiefrot, zeigen die LIEBERMANNsche Nitrosork., enthalten 40—41% N, so dafs, wenn man annimmt, dafs das NH_2 der Säureamidgruppe durch OH ersetzt worden ist, unter Zugrundelegung der obigen Formel für die farblose Verb. jedes der 3 Imidwasserstoffatome durch eine NO-Gruppe ersetzt worden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1383—88. 21/4. [31/3.] Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.) BLOCH.

Theodor Curtius, *Umwandlung von Cholalsäure, $C_{23}H_{39}O_3\cdot CO_2H$, in Cholamin, $C_{23}H_{39}O_3\cdot NH_2$.* Cholalazid, $C_{23}H_{39}O_3\cdot CON_3$, gibt mit A. Cholalsäureurethan; bei dessen Hydrolyse mufste die CO_2-Gruppe der Cholalsäure durch NH_2 unter B. von Cholamin ersetzt werden:

$$C_{23}H_{39}O_3\cdot CON_3 \longrightarrow C_{23}H_{39}O_3\cdot NH\cdot CO_2C_2H_5 \longrightarrow C_{23}H_{39}O_3\cdot NH_2;$$

es konnte nach CURTIUS (J. f. pr. Chem. [2] **70**. 70; C. **1904**. II. 1032) auch der Aldehyd einer um 1 C-Atom ärmeren S. wie Cholalsäure entstehen; letzterer Fall mufste eintreten, wenn im Gesamtmolekül der Cholalsäure die CO_2H-Gruppe mit der nachweislich vorhandenen sekundären Carbinolgruppe CH(OH) unmittelbar verbunden ist:

$$\begin{array}{lllllllll} R & & R & & R & & R & & R \\ | & & | & & | & & | & & | \\ CH(OH) & \longrightarrow & CH(OH) & \longrightarrow & CH(OH) & \longrightarrow & CH(OH) & \longrightarrow & CHO \quad (R = C_{22}H_{37}O_3); \\ | & & | & & | & & | & & \\ CO_2H & & CON_3 & & NHCO_2C_2H_5 & & NH_2 & & + NH_3 \end{array}$$

befindet sich die CO_2H-Gruppe der Cholsäure dagegen irgendwie im Hauptkern ohne benachbarte sekundäre Carbinolgruppe, so kann aus derselben bei der Azidrk. nur ein Amin entstehen, welches als Cholsäure aufzufassen ist, in welcher die CO_2H-Gruppe durch NH_2 vertreten ist:

$$\begin{array}{lllllll} R & & R & & R & & R \\ | & & | & & | & & | \\ CO_2H & \longrightarrow & CON_3 & \longrightarrow & NH\cdot CO_2C_2H_5 & \longrightarrow & NH_2 \quad (R = C_{23}H_{39}O_3). \end{array}$$

Der Vers. hat gelehrt, dafs kein Aldehyd, sondern nur Cholamin sich bildet. — *Cholalsäureurethan*, $C_{26}H_{45}O_5N$; aus 33 g trockenem Cholalsäureazid und 400 ccm über Kalk dest. A. beim Erwärmen auf dem Wasserbad bis ½ Stunde nach dem Ende der N-Entw. — Schwach doppeltbrechende Prismen (aus Essigester), sintern bei 125°, F. 150° unter Zers.; ll. in k. A., in wss. Essigester; zwl. in Chlf., unl. in Ä., Lg. u. Bzl. — *Cholamin*, $C_{23}H_{41}O_3N$; man erhitzt 30 g Cholalsäureurethan mit 150 g CaO in 10 Portionen im Vakuum in einer Retorte; hellgelbe, doppeltbrechende Nadeln (aus Essigester), wl. in W. mit alkal. Rk. und bitterem Geschmack; ll. in k. Ä., A., Bzl. und Essigester, unl. in Lg., zwl. in verd. HCl. — $C_{23}H_{41}O_3N\cdot HCl$; dargestellt in Ä. mit HCl-Gas; schwach gelb, amorph; wird bei 80° braun, F. 120°, zers. sich bei 140° unter Gasentw., ll. in A. oder Essigester, l. in Bzl. u. W., unl. in Ä.; die wss. Lsg. schmeckt sehr bitter. — $C_{46}H_{82}O_6N_2\cdot H_2PtCl_6$; hellgelber Nd.; wird gegen 180° braun, F. 193° zu einer dunkelbraunen Fl., wl. in A., unl. in Ä., Lg., Bzl. oder W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1389—91. 21/4. [31/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

H. Frerichs und **O. Rentschler**, *Über die Einwirkung von xanthogensauren Salzen auf Derivate der Monochloressigsäure.* Die folgenden Verbb. wurden durch Einw. von methyl-, äthyl-, propyl- und benzylxanthogensaurem K, bezw. Na auf Chloracetylharnstoffe und Chloracetylarylamine erhalten; sie sind gegen konz. SS.

sehr beständig, werden dagegen von Alkalien tiefgehend zers. — *Methylxanthogenacetylharnstoff*, $C_5H_8O_3N_2S_2$ = $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot OCH_3$, farblose Nadeln aus A., F. 170—171°, l. in A. und Eg., fast unl. in W. und Ä. — *Äthylxanthogenacetylharnstoff*, $C_6H_{10}O_3N_2S_2$, Nadeln, F. 177—178°, gleicht in Bezug auf Löslichkeit der vorhergehenden Verb. — *Propylxanthogenacetylharnstoff*, $C_7H_{12}O_3N_2S_2$, farblose Nadeln, F. 168—169°, l. in Eg., swl. in A., fast unl. in W. und Ä. — *Benzylxanthogenacetylharnstoff*, $C_{11}H_{12}O_3N_2S_2$, farblose Nadeln aus A., F. 165°, swl. in A., fast unl. in Ä., Chlf. und Eg. — *Benzylxanthogensaures Natrium*, $C_8H_7OS_2Na$, durch Anreiben des aus 23 g Na und 106 g Benzylalkohol erhaltenen Natriumbenzylalkoholats mit 200 ccm Ä. und Eintragen von 85 g CS_2 in die gut gekühlte Fl., wenig ausgebildete, gelbe Blättchen, ll. in W. und Eg., schwerer in A., unl. in Ä. und Chlf. — *Methylxanthogenacetylmethylharnstoff*, $C_6H_{10}O_3N_2S_2$, farblose Blättchen aus A., F. 176°, swl. in A. und Eg., fast unl. in W. und Ä. — *Äthylxanthogenacetylmethylharnstoff*, $C_7H_{12}O_3N_2S_2$, glänzende Blättchen, F. 185°, gleich in Bezug auf Löslichkeit der vorhergehenden Verb. — *Propylxanthogenacetylmethylharnstoff*, $C_8H_{14}O_3N_2S_2$, farblose Nadeln, F. 175—176°, swl. in A. und Eg., fast unl. in W. und Ä. — *Benzylxanthogenacetylmethylharnstoff*, $C_{12}H_{14}O_3N_2S_2$, farblose Nadeln, F. 189—190°, swl. in A., fast unl. in W., Chlf., Ä. und Eg.

Methylxanthogenacetyläthylurethan, $C_7H_{11}O_4NS_2$ = $C_2H_5O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot OCH_3$, glänzende Blättchen aus A., F. 92—93°, l. in Ä., h. A., Eg. und Chlf., nahezu unl. in W. — *Äthylxanthogenacetyläthylurethan*, $C_8H_{13}O_4NS_2$, glänzende Nadeln, F. 103—104°, ll. in Ä., Eg. und Chlf., swl. in A., unl. in W. — *Propylxanthogenacetyläthylurethan*, $C_9H_{15}O_4NS_2$, farblose Nadeln aus A., F. 93—94°, l. in h. A., Ä., Chlf. und Eg., unl. in W. — *Methylxanthogenacetanilid*, $C_{10}H_{11}O_2NS_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot OCH_3$, farblose Nadeln aus A., F. 190—191°, l. in Ä. und Chlf., swl. in A. und Eg., unl. in W. — *Äthylxanthogenacetanilid*, $C_{11}H_{13}O_2NS_2$, farblose Nadeln, F. 98—99°, l. in Ä., Essigester u. Eg., schwerer in A., unl. in W. — *Propylxanthogenacetanilid*, $C_{12}H_{15}O_2NS_2$, farblose, schuppenförmige Blättchen, F. 86—87°, gleicht in Bezug auf Löslichkeit der vorhergehenden Verb. — *Äthylxanthogenacetmethylanilid*, $C_{12}H_{15}O_2NS_2$, Nadeln aus A., F. 85—86°, l. in Ä., Chlf., Essigester und Eg., schwerer in A., nahezu unl. in W. — *Äthylxanthogenacetbenzylanilin*, $C_{18}H_{19}O_2NS_2$, derbe Kristalle aus verd. A., F. 65—66°, ll. in Ä., Chlf. und Eg., schwerer in A., unl. in W. — *Methylxanthogenacet-p-toluidid*, $C_{11}H_{13}O_2NS_2$, Nadeln aus A., F. 164—165°, l. in Ä., Chlf. und Eg., swl. in A., unl. in W. — *Äthylxanthogenacet-p-toluidid*, $C_{12}H_{15}O_2NS_2$, Nadeln, F. 136°, ll. in Chlf., schwerer in A., nahezu unl. in Ä., Eg. u. W. — *Propylxanthogenacet-p-toluidid*, $C_{13}H_{17}O_2NS_2$, Nadeln aus A., F. 132—133°, gleicht in Bezug auf Löslichkeit der Äthylverb. — *Äthylxanthogenacet-m-toluidid*, $C_{12}H_{15}O_2NS_2$, Nadeln, F. 82°, gleicht in Bezug auf Löslichkeit der p-Verb. — *Äthylxanthogenacetdiphenylamin*, $C_{17}H_{17}O_2NS_2$, Blättchen aus A., F. 111°, ll. in Chlf., schwerer in A. und Eg., unl. in W. und Ä. — *Äthylxanthogenacet-o-anisidid*, $C_{12}H_{15}O_3NS_2$, Nadeln aus A., F. 53—54°, ll. in Ä., Chlf., und Eg., schwerer in A., unl. in W. (Arch. der Pharm. **244**. 77—85. 13/3. u. 3/5. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Herzogl. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Karl Holdermann, *Über Quecksilberoxycyanid*. (Vgl. S. 188. 456. 1334. 1335.) Nach Ansicht des Vfs. kommt die Formel CN·HgOHg·CN nur dem festen Salz zu, dagegen reagiert das Salz in Lsg. entgegen der Annahme von E. RUPP nicht mit Cyanionen, sondern mit OH'-Ionen. Aus dem festen Salz entsteht durch Wasseraufnahme das Salz OH·Hg·CN, welches zu einem geringen Teil dissociiert ist:

$$OH\cdot Hg\cdot CN \rightleftharpoons (HgCN)^{\cdot} + OH'.$$

Letztere Annahme wird durch die Best. des Mol.-Ges. des Oxycyanids in wss. Lsg. mittels der BECKMANNschen Gefrierpunktsmethode bestätigt. Gefunden wurde:

Konzentration . . .	0,625	0,76	0,975	1,22	1,31
Mol.-Gew.	181	201	210	217	225

Berechnet für CN·HgOHg·CN 468, für OH·Hg·CN 243. Die Formel CN·HgOHg·CN für das feste Salz wird auch durch folgende Rk. gestützt. Wird ein trockenes Gemisch aus berechneten Mengen von gelbem HgO und $Hg(CN)_2$ erhitzt, so erfolgt bei einer bestimmten Temperatur eine Verpuffung von gleicher Art, wie sie reines Oxycyanid zeigt; W. ist also bei der B. des Doppelsalzes nicht beteiligt. Die antiseptische Wrkg. wird, wie dies auch RUPP ausgesprochen hat, in erster Linie von den Eigenschaften des komplexen Ions abhängen.

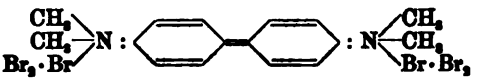
Durch die Angabe von PRUSSIA (Gaz. chim. ital. **28**. II. 116; C. **98**. II. 962), dafs beim Versetzen der wss. Lsg. der Doppelverb. von Merkuricyanid u. Merkuriacetat mit Natronlauge kristallinisches Oxycyanid ausgefällt wird, veranlafst, hat Vf. folgende neue Methode zur *Darst. von Quecksilberoxycyanid* ausgearbeitet. Man löst 125 g reines, oxydulfreies Merkuriacetat und 105 g Merkuricyanid in ca. 1 l fast sd. W., filtriert, wenn nötig, setzt unter Umrühren so viel n. Natronlauge (ca. 800 ccm) hinzu, bis Phenolphtaleïn gerötet wird, saugt nach eintägigem Stehen ab, wäscht mit k. W. nach und trocknet an der Luft. Das so gewonnene Oxycyanid ist ein ganz reines, lockeres, allerdings meist etwas gefärbtes Produkt. (Arch. der Pharm. **244**. 133—36. 3/5.) DÜSTERBEHN.

K. Fries, *Über die Einwirkung von Brom auf aromatische Amine: Substitutionsprodukte und Perbromide.* (Vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2338; C. **1904**. II. 431.) Bei der Einw. von Brom auf aromatische Amine bei gewöhnlicher Temperatur entstehen je nach den Bedingungen Substitutionsprodd. oder Additionsprodd. Im Gegensatz zu einer viel verbreiteten Ansicht zeigte es sich, dafs die Anwesenheit von Säure bei der Einführung von Halogen in den Kern nicht notwendig ist; sie erschwert dagegen die Substitution oder verhindert sie vollständig. Die Bromadditionsprodd. entstehen bei Ggw. von Halogenwasserstoff stets vor den Substitutionsprodd., lassen sich aber meist ohne Schwierigkeit in diese umwandeln. Es sind Perbromide der folgenden sechs Typen: 1. $(X)_2 \cdot Br$, 2. X·Br, 3. $(X)_2 \cdot Br_3$, 4. $X \cdot Br_2$, 5. $X \cdot Br_4$, 6. $X \cdot Br_6$, wobei X das Bromhydrat einer Base bedeutet. Von den Chlorhydraten der Amine sind nur Perbromide der Typen 2. u. 4. beobachtet worden. Die Jodhydrate geben am leichtesten Perbromide, die Chlorhydrate am schwierigsten. Die Salze quaternärer Basen zeigen die gröfste Tendenz zur B. von Perbromiden, diese Neigung schwächt sich stufenweise bis zu den primären Aminen ab; indessen üben Zahl und Art der Kernsubstituenten hier einen grofsen Einflufs aus. Sind in dem Kerne des Amins die leicht substituierbaren H-Atome bereits ersetzt, also weitere Substitution erschwert, so erhält man gut kristallisierende und einige Zeit haltbare Perbromide. Dagegen sind die Perbromide aus den entsprechenden nicht substituierten Basen sehr unbeständig. Sie entstehen, wenn die in konz. HBr suspendierten Bromhydrate unter starker Kühlung mit Brom versetzt werden. Die meist hellgelben Kriställchen geben das addierte Br an halogenentziehende Mittel leicht ab; bei Ggw. eines Lösungsmittels gehen sie rasch in Substitutionsprodd. über. Die trockenen Perbromide verlieren schon beim Liegen an der Luft Brom, die Perbromide der höheren Typen gehen dabei in solche niederer Typen über; unter diesen sind dann viele, namentlich Derivate quaternärer Basen, beständig. Gegen W. sind die Perbromide wenig widerstandsfähig, bis auf die Derivate quaternärer Basen, die nur äufserst langsam Brom abspalten. Bei den Perbromiden solcher primärer Amine, welche keinen leicht substituierbaren Kern-

wasserstoff mehr enthalten, bewirkt das sich abspaltende Brom Verharzung. Die Perbromide o-o-p-trisubstituierter sekundärer und tertiärer Amine spalten, mit W. behandelt, ein Alkyl ab unter B. primärer, bezw. sekundärer Amine. Analoges Verhalten zeigen die o,p-disubstituierten tertiären Amine, doch findet bei ihnen gleichzeitig noch Substitution statt, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_2X_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr \cdot Br_2 = C_6H_2X_2Br \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HBr + CH_3Br$$

(wobei X = Br, CH_3 etc.). Einen merkwürdigen Verlauf nimmt die Rk. zwischen W. und dem Dibromid des p-Bromdimethylanilinbromhydrats, $C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. Es bildet sich hierbei neben p-Bromdimethylanilin und o,p-Dibromdimethylanilin ein *Perbromid des Diphenochinontetramethyldiimoniumdibromids* (s. nebenstehende Formel), welches auch



direkt durch Einw. von Brom auf p-Bromdimethylanilin herstellbar ist. In allen noch nicht besprochenen Fällen bewirkt W. die Umwandlung der Perbromide in Substitutionsprodd. In manchen Fällen wird diese Umwandlung vorteilhafter durch Zusatz von wasserfreiem Na-Acetat zur Lsg. des Perbromids bewirkt, in wieder anderen durch Erwärmen der Lsg.

Die Konstitution der Perbromide ist ohne Zweifel die gleiche wie diejenige der längst bekannten Perjodide quaternärer Basen. Das labil gebundene Brom ist an das negative Radikal, das Halogen der anwesenden Halogenwasserstoffsäure, angelagert zu denken. Die Perbromide sind als Molekularverbb. zwischen einfachem Halogenid und Halogen, bezw. auch als Doppelsalze einfacher Halogenide mit Perhaloiden oder auch als Doppelsalze mehrerer Perhaloide aufzufassen.

Wie bereits erwähnt, gelingt es nicht, die Perbromide quaternärer (u. gewisser tertiärer) Amine mit den sonst sich bewährenden Mitteln in Substitutionsprodd. überzuführen. Diese Tatsache steht in einem gewissen Zusammenhang mit folgenden bei der Einw. von Brom auf aromatische Amine zu beobachtenden Erscheinungen. Läfst man unter Bedingungen, bei denen die Umwandlung etwa entstehender Perbromide in Substitutionsprodd. leicht erfolgt, ein Mol. Br auf Anilin einwirken, so erhält man ein Gemisch von Mono-, Di- und Tribromanilin; Methylanilin liefert unter denselben Bedingungen ein Gemisch von Mono- und Dibrommethylanilin; Dimethylanilin liefert quantitativ Monobromdimethylanilin, Trimethylphenylammoniumbromid endlich wird nicht substituiert. Bei der Einw. von zwei Mol. Br liefert Anilin wiederum ein Gemisch der drei Bromierungsstufen, Methylanilin liefert ausschliefslich Dibrommethylanilin, Dimethylanilin gibt die Dibromverb., aber in keineswegs mehr glatter Rk. Mit drei Mol. Brom endlich gehen das primäre und das sekundäre Amin in trisubstituierte Basen über, Dimethylanilin aber liefert nicht Tribromdimethylanilin, sondern Tribrommonomethylanilin. Geht man von Basen aus, in denen ein zum N o- oder p-ständiges H-Atom bereits substituiert ist, so bleiben die aus obigen Beispielen zu erkennenden Gesetzmäfsigkeiten bestehen, nur verschieben sie sich in der Weise, dafs hier durch ein Mol. Br dieselbe Substitutionsstufe erreicht wird, wie dort durch zwei Mol., durch zwei Mol. dieselbe wie dort durch drei. Beispiel: Molekulare Mengen Brom und o-Toluidin reagieren unter B. von Mono- und Dibrom-o-toluidin, Methyl- u. Dimethyl-o-toluidin geben hierbei nur Monosubstitutionsprodd., und zwar verläuft die Rk. bei der tertiären Base auffallend langsam; zwei Mol. Br führen die primäre und die sekundäre Base in dibromierte Verbb. über, während aus der tertiären Base wieder unter Alkylabspaltung Dibrommonomethyltoluidin entsteht. Der Eintritt eines Alkyls in die Aminogruppe eines aromatischen Amins bewirkt also einen gewissen Schutz eines o-ständigen H-Atoms vor der Substitution durch Brom, bei

Eintritt von zwei Alkylen erstreckt sich dieser Schutz auf beide o-ständige H-Atome. — Im Anschluſs an diese Beobachtungen untersuchte Vf. nun auch, wie bei dem umgekehrten Vorgang, der Einführung von Alkyl in die Aminogruppe aromatischer Amine die Ggw. o-ständiger Br-Atome die Rk. beeinfluſst. Halogenierte Amine werden an sich schon schwieriger alkyliert, als nichtsubstituierte Amine, o-ständiges Brom bewirkt eine weitere Verzögerung der Rk. So werden durch überschüssiges $CH_3J + Na_2CO_3$ innerhalb 30 Stdn. alkyliert: von $C_6H_3Br_2^{2,4}(NH_2)^1$ 30%, von $C_6H_2(CH_3)^1Br_2^{3,5}(NH_2)^4$ 15%, von $C_6H_2Br_3^{2,4,6}(NH_2)^1$ fast nichts. Ähnliches beobachtet man bei der Anlagerung von CH_3J an tertiäre Basen: p-Bromdimethylanilin liefert unter denselben Bedingungen die 30-fache Menge quaternäres Jodid wie o-Bromdimethylanilin; di-o-substitutierte Basen können nicht mehr in quaternäre Basen übergeführt werden. Ob die Reaktionsverzögerung durch o-Substituenten als sterische Hinderung zu deuten ist, hält Vf. für zweifelhaft. Man müſste nämlich auch für den Eintritt von Acyl in die Aminogruppe solche Hinderung als vorhanden annehmen; aber gerade das Umgekehrte ist hier der Fall.

Eine Erschwerung der Kernsubstitution durch Brom wird auch durch die Anwesenheit starker Säuren (H_2SO_4, HCl, HBr) bewirkt; durch Zusatz genügender Mengen Säure kann man die Substitution schlieſslich ganz verhindern. Vf. erklärt dies durch die Annahme, daſs dem Substitutionsvorgang stets die B. von N-Additionsprodd. vorhergeht. Durch die Verbindung mit starken SS. bei Ausschluſs von W. und, soweit tertiäre Basen in Betracht kommen, durch die Addition von CH_3J werden aber alle noch freien Affinitäten des N in Anspruch genommen, und eine Halogenaddition ist nicht mehr möglich.

Experimentelles. Das *Perbromid*, $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ (?), entsteht, wenn man 18,6 g Anilin in 20 ccm Eg. löst, mit 90 ccm gekühlter, konz. HBr vermischt und unter starker Kühlung eine Mischung von 32 g Br und 32 ccm konz. HBr hinzufügt. Gelbrote Kristalle; beim Eintragen in Disulfitlsg. wird Anilin regeneriert; mit W., Eg., sowie auch beim Liegen an der Luft entfärbt sich das Perbromid unter B. gebromter Aniline. — *Perbromid*, $C_6H_2Br_3^{2,4,6}(NH_2)^1 \cdot HBr \cdot Br_2$. B. aus Tribromanilin in Eg.-HBr mit Brom. Granatrote Prismen, schm. bei 105° unter Br-Verlust, wird dann wieder fest und schm. bei 205° von neuem. Gibt an der Luft, sowie in Berührung mit Lösungsmitteln das addierte Brom ab. — *Perbromid*, $(CH_3)^1C_6H_2Br_2^{3,5}(NH_2)^2 \cdot HBr \cdot Br_2$. B. aus Dibrom-o-toluidinbromhydrat und überschüssigem Br in Eg. Dunkelrote Prismen, verliert bei ca. 120° Br und schm. bei 240°. An der Luft verliert es das angelagerte Br. — *Perbromid*, $(CH_3)^1C_6H_2Br_2^{3,5}(NH_2)^4 \cdot HBr \cdot Br_2$. B. aus Dibrom-p-toluidinbromhydrat oder aus Monobrom-p-toluidin und überschüssigem Br. Braunrote Tafeln, verliert von ca. 110° ab Br, schm. gegen 225°. Gibt an der Luft, sowie beim Erwärmen mit Lösungsmitteln das Br ab. — *Diacetyl-5-brom-1,3,4-xylidin*, $C_{12}H_{14}O_2NBr$, vierseitige Säulen (aus $CH_3 \cdot OH$), F. 59°. — *6-Brom-1,3,4-xylidin*, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2Br^6(NH_2)^4$, entsteht als Hauptprodukt, wenn die Bromierung des Xylidins in konz. H_2SO_4 erfolgt. — *Diacetyl-6-brom-1,3,4-xylidin*, $C_{12}H_{14}O_2NBr$, schiefwinkelige Tafeln (aus $CH_3 \cdot OH$), F. 70°. — *5,6-Dibrom-1,3,4-xylidin*, $C_8H_9NBr_2$, Nadeln (aus PAe.), F. 40°, all. Das *Monoacetylderivat* dieser Base $C_{10}H_{11}ONBr_2$ kristallisiert aus Bzl. in Nadeln, F. 192°, das *Diacetylderivat*, $C_{12}H_{13}O_2NBr_2$, aus A. in Prismen, F. 183°. — *Perbromid*, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(NH_2)^4 \cdot HBr \cdot Br_2$ (?). B. aus a-m-Xylidin und Br in konz. HBr. Gelbe, verfilzte Nadeln, verliert an der Luft, sowie in Berührung mit Disulfit und Aceton Br unter Rückbildung von Xylidin, mit W. entsteht Bromxylidin. Die Verb. ist identisch mit der von E. FISCHER und WINDAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1971; C. **1900**. II. 323) als Stickstoffbromid, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NHBr \cdot HBr$, beschriebenen Verb.; ihr Verhalten spricht aber für die Konstitution $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. — *Perbromid*, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2Br^5(NH_2)^4 \cdot HBr \cdot Br_2$. B. aus a-m-Xylidin u. 2 Mol. Br oder aus Brom-

xylidinbromhydrat und 1 Mol. Brom in Eg. Tafeln, F. 134°; verliert an der Luft das addierte Brom. — Wird *Acetanilid* in Eg. mit 1 Mol. Br behandelt, so entsteht das *Perbromid*, $(BrC_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_3O)_2\cdot HBr\cdot Br_2$, gelbe, schiefwinklige Tafeln, F. 135°; ist bei der Bromierung W. zugegen, so entsteht p-Bromacetanilid. Die Einführung eines zweiten Br-Atoms in den Kern gelingt, wenn man in sehr verd. Essigsäure und bei Ggw. von Na-Acetat bromiert. Tribromacetanilid kann auf diesem Wege nur mit 15% Ausbeute erhalten werden. — Bei der Bromierung von *Acetxylid*, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(NH\cdot C_2H_3O)^4$, entsteht außer dem 6-Bromderivat auch das 5-Bromderivat und das 2-Bromderivat.

2,4-Dibrommethylanilin, $C_6H_3Br_2^{2,4}(NH\cdot CH_3)^1$. B. aus 1 Mol. Methylanilin und 2 Mol. Br in Eg. bei vorsichtigem Zusatz von W., Blättchen (aus A.), F. 48°, ll. — *2,4,6-Tribrommethylanilin*, $C_6H_2Br_3^{2,4,6}(NH\cdot CH_3)^1$. B. aus 1 Mol. Methylanilin und 3 Mol. Br in Eg. bei Zusatz von wenig W. Nadeln (aus $CH_3\cdot OH$). F. 39°, Kp. 310°; sll. in Bzl., Bzn., Ä., Aceton, swl. in k. A. Chlorhydrat und Bromhydrat, swl. in Eg. und Halogenwasserstoffsäuren. Pt-Salz, $C_{14}H_{14}N_2Br_6Cl_6Pt$, sechseckige, orangefarbene Tafeln, zers. sich bei 232°. — *Acetylderivat*, $C_9H_8ONBr_3$, Tafeln (aus $CH_3\cdot OH$), F. 101°. — *Perbromid*, $(C_6H_3Br_2^{2,4}\cdot NH\cdot CH_3\cdot HBr)_2\cdot Br_2$. B. Zu einem Gemisch von 15 ccm Eg. und 5 ccm konz. HBr gibt man unter Kühlung 2,65 g Dibrommethylanilin und dann 1,6 g Br. Entsteht auch bei Zusatz konz. HBr zur Eg.-Lsg. von 1 Mol. Monobrommethylanilin und 2 Mol. Br. Trikline (?), gelbrote Säulen, F. 125°, ll. in Chlf., wl. in Ä., verliert das addierte Br im Laufe einiger Stunden; bei der Einw. von Wasser entsteht Tribrommethylanilin. — *Perbromid*, $(C_6H_3Br_2^{2,4}\cdot NH\cdot CH_3\cdot HCl)_2\cdot Br_2$. Prismen; wird bei 100° farblos, F. 190°. — *Perbromid*, $C_6H_2Br_3^{2,4,6}\cdot NH\cdot CH_3\cdot HBr\cdot Br_2$. B. Man verteilt 3,44 g Tribrommethylanilinbromhydrat in 15 ccm Eg., gibt 4 g Br hinzu und erwärmt gelinde bis zur Lsg. Braunrote Nadeln, F. ca. 160°, wl. in k. Eg., k. Chlf. Verliert rasch das addierte Br. Bei Zusatz von W. zur Eg.-Lsg. entsteht Tribromanilin. — *Perbromid*, $C_6H_2Br_3^{2,4,6}\cdot NH\cdot CH_3\cdot HCl\cdot Br_2$. Gelbrote, schiefwinklige Tafeln, F. 150°; geht an der Luft in salzsaures Tribrommethylanilin, $C_7H_7NBr_3Cl$ (Prismen, Zers.-Punkt ca. 190°), über; bei der Einw. von W. entsteht Tribromanilin. — *5-Brommethyl-o-toluidin*, $(CH_3)^1C_6H_3Br^5(NH\cdot CH_3)^2$. B. aus 1 Mol. Methyltoluidin und 1 Mol. Br in Eg. Kp_{25}. 165°. — *3,5-Dibrommethyl-o-toluidin*, $(CH_3)^1C_6H_2Br_2^{3,5}(NH\cdot CH_3)^2$. B. Man l. 12,1 g Methyltoluidin in 60 ccm Eg., fügt 32 g Br hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Öl, Kp_{50}. 187°. Bromhydrat färbt sich bei 180° dunkel, F. 220°, swl. in Eg. — *Perbromid*, $(CH_3)^1C_6H_3Br^5(NH\cdot CH_3)^2\cdot HBr\cdot Br_2$. B. aus 1 Mol. Methyltoluidin und 3 Mol. Br in Eg. Rote Prismen, zers. sich bei 105°, ll. in h. Eg., h. Chlf.; bei längerem Erwärmen mit Eg. oder Chlf. entsteht Dibrom-o-toluidin. Verliert in trockenem Zustande das addierte Br. — *Perbromid*, $(CH_3)^1C_6H_2Br_2^{3,5}(NH\cdot CH_3)^2\cdot HBr\cdot Br_2$. B. aus 5-Brommethyltoluidin und 2 Mol. Br oder aus 3,5-Dibrommethyltoluidinbromhydrat und 1 Mol. Br in Eg. Prismen, F. 142°, ll. in h. Eg., h. Chlf. Verliert an der Luft das addierte Br; W. erzeugt 3,5-Dibrom-o-toluidin. — *p-Bromäthylanilin*, $BrC_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$. B. aus Äthylanilin und 1 Mol. Br in Eg., F. 12°. — *2,4-Dibromäthylanilin*, $C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. B. aus 1 Mol. Äthylanilin u. 2 Mol. Br in Eg. bei Zusatz von etwas W. Schiefwinklige Tafeln (aus Eg.), F. 51°, ll. in Bzl., Bzn., Ä., Aceton. — *2,4,6-Tribromäthylanilin*, $C_6H_2Br_3^{2,4,6}\cdot NH\cdot C_2H_5$. B. Man löst 12,1 g Äthylanilin in 50 ccm Eg., fügt 45 g Br hinzu und versetzt mit wenig W. Nadeln (aus Eg.), F. 45°, sll. in Bzl., Ä., Aceton, ll. in h. A. — *Perbromid*, $C_6H_3Br_2^{2,4}(NH\cdot C_2H_5)^1\cdot HBr\cdot Br_2$. B. Man löst 2,8 g Dibromäthylanilin in 10 ccm Eg. und 3 ccm konz. HBr u. fügt 1,6 g Br hinzu. Gelbrote, schiefwinklige Tafeln, F. 85°. Verliert bei längerem Stehen an der Luft das addierte Br. Beim Erwärmen mit Eg. entsteht Tribromäthylanilin. — *Perbromid*, $C_6H_2Br_3^{2,4,6}(NH\cdot C_2H_5)^1\cdot HBr\cdot Br_2$. B. aus 1 Mol. Tribromäthylanilinbromhydrat und 1 Mol. Br in Eg. oder

aus 1 Mol. Dibromäthylanilin u. 2 Mol. Br. Gelbbraune Prismen (aus Eg.), F. 125°. Verliert das addierte Br leicht; beim Erwärmen mit Eg. und wenig W. entsteht Tribromanilin.

3-Bromäthyl-p-toluidin, $(CH_3)^1C_6H_3Br^3(NH\cdot C_2H_5)^4$. B. aus 13,5 g Äthyltoluidin in 30 ccm Eg. und 16 g Br. Öl. Kp_{25}. 143°. Bromhydrat, Prismen (aus Chlf. + Aceton), zers. sich gegen 160°. — *3,5-Dibromäthyl-p-toluidin*, $(CH_3)^1C_6H_2Br_2^{3,5}(NH\cdot C_2H_5)^4$. B. aus 1 Mol. Äthyltoluidin und 2 Mol. Br in Eg. bei Zusatz von etwas W. Öl. Kp_{20}. 169°. Bromhydrat, Nadeln (aus Eg.), F. 185°. — *Perbromid*, $(CH_3)^1C_6H_2Br_2^{3,5}(NH\cdot C_2H_5)^4\cdot HBr\cdot Br_2$. B. Man löst 2,92 g Dibromäthyltoluidin in 7 ccm Eg. und 3 ccm konz. HBr und gibt unter Kühlung 1,6 g Br hinzu. Goldgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 110°; beim Erwärmen mit Eg. und etwas W. entsteht Dibrom-p-toluidin.

p-Bromdimethylanilin, $C_6H_4Br\cdot N(CH_3)_2$, entsteht glatt aus 1 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Br in Eg. bei Ggw. von etwas W. Bromhydrat, Prismen (aus A. + Ä.), F. 105°, Zers.-Punkt 185°. Jodhydrat, Kristalle, F. 145°. — *o,p-Dibromdimethylanilin*, $C_6H_3Br_2\cdot N(CH_3)_2$. B. Man löst 24,2 g Dimethylanilin in 120 ccm Eg., fügt unter Kühlung 64 g Br hinzu, bringt das entstehende Perbromid durch Erwärmen in Lsg. und fügt wasserfreies Na-Acetat hinzu, bis die Farbe hellgrau geworden. Dibromdimethylanilin wird auch leicht aus 2,4-Dibromanilin oder 2,4-Dibrommethylanilin durch Methylierung mit Dimethylsulfat u. Soda erhalten. Öl. Kp_{740}. 275°; flüchtig mit Wasserdampf. $SnCl_2$-Doppelsalz, schiefwinklige Tafeln, zers. sich bei 240°. Pt-Salz, $(C_8H_{10}NBr_2Cl)_2\cdot PtCl_4$, goldgelbe Nadeln, F. 237°. Bromhydrat, vierseitige Säulen (aus Chlf.). — *o,o,p-Tribromdimethylanilin*, $C_6H_2Br_3\cdot N(CH_3)_2$. B. Man erhitzt 10 g Tribrommonomethylanilin mit 10 ccm Dimethylsulfat und 2 g MgO 20 Stdn. im Rohr auf 100°. Öl. Kp_{750}. 301°. Gibt mit Br bei Ggw. von etwas W. Tribrommonomethylanilin. Reagiert weder mit CH_3J noch mit Dimethylsulfat. Pt-Salz, $(C_8H_9NBr_3)_2\cdot PtCl_6$, Säulen, sintert gegen 180°, F. 190°. — *Perbromid*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)_2\cdot HBr\cdot Br_2$. B. Man löst 6 g Dimethylanilin in 10 ccm Chlf., sättigt mit HBr, gibt unter Kühlung 8 g Br hinzu u. vermischt dann mit Lg. Rotbraune Kristalle. Geht leicht (an der Luft, mit W., Eg., Chlf.) in p-Bromdimethylanilin über. Mit Aceton entsteht Dimethylanilin. — *Perbromid*, $[C_6H_4Br^4\cdot N^1(CH_3)_2\cdot HBr]_2\cdot Br_2$. Darst. Man löst 12 g Dimethylanilin in 30 ccm Eg. u. versetzt unter Kühlung mit 24 g Br. Dunkelrote Kristalle, sintert bei 95°, schm. bei 107°. Liefert mit Aceton oder Disulfit p-Bromdimethylanilin. Mit Na-Acetat in Eg. entsteht Monobrom- und Dibromdimethylanilin, mit W. neben letztgenannten Verbb. noch das Perbromid des Diphenochinontetramethyldiimoniumdibromids (s. u.). — *Perbromid*, $C_6H_4Br^4\cdot N^1(CH_3)_2\cdot HBr\cdot Br_2$. B. aus 1 Mol. p-Bromdimethylanilinbromhydrat und 1 Mol. Br in Eg. oder aus 1 Mol. Dimethylanilin und 2 Mol. Br. Dunkelrote, schiefwinklige Tafeln (aus Eg.), sintert bei 75°, F. 85°. Geht bei langem Liegen an der Luft in das vorstehend beschriebene Perbromid über. Mit Disulfit entsteht p-Bromdimethylanilin, mit Eg. + Na-Acetat Monobrom- und Dibromdimethylanilin, mit W. Dibromdimethylanilin und das *Perbromid des Diphenochinontetramethyldiimoniumdibromids*, $Br_2\cdot Br(CH_3)_2N : C_6H_4 : C_6H_4 : N(CH_3)_2Br\cdot Br_2$. Dieses Perbromid entsteht auch aus Tetramethylbenzidin und 3 Mol. Br in Chlf., sowie bei der Bromierung von p-Bromdimethylanilin in Chlf. oder Eg. Es ist ein braunrotes Pulver, F. ca. 158°, swl. in k. Eg., Bzl., Chlf.; mit Aceton oder Disulfit entsteht daraus Tetramethylbenzidin; Alkalien färben das Perbromid blaugrün. Gibt man zu einer Lsg. von 12 g *Tetramethylbenzidin* in 120 ccm Chlf. 8 g Br, gel. in 20 ccm Chlf., so scheidet sich eine dunkelgrüne, amorphe *Verb.*, $C_{16}H_{20}N_2\cdot Br_2$, ab. Sie sintert bei 70°, schm. bei 90°, gibt an Aceton kein Br ab, liefert aber mit $SnCl_2$ oder Disulfit Tetramethylbenzidin zurück; mit konz. H_2SO_4 oder HCl entstehen rote kristallinische Prodd., mit Brom entsteht das vorstehend beschriebene Perbromid $C_{16}H_{20}N_2Br_2\cdot Br_4$.

— *Perbromid*, $[C_6H_3Br_2^{2,4}\cdot N^1(CH_3)_2\cdot HBr]_4Br_2$. B. aus 7,2 g Dibromdimethylanilinbromhydrat in 15 ccm Eg. u. 0,8 g Br. Schiefwinklige Tafeln mit grünschwarzem Schimmer, F. 135°. — *Perbromid*, $C_6H_3Br_2^{2,4}\cdot N(CH_3)_2\cdot HBr\cdot Br_2$. B. aus 1 Mol. o,p-Dibromdimethylanilinbromhydrat und 1 Mol. Br in Eg. oder Chlf. Prismen, F. 102°, swl. in Eg., unl in Bzl., Ä. Geht an der Luft in das vorstehend beschriebene Perbromid über. Liefert mit W. oder Na-Acetat Dibromdimethylanilin und Tribrommonomethylanilin. — *Perbromid*, $C_6H_2Br_3^{2,4,6}\cdot N(CH_3)_2\cdot HBr\cdot Br_2$. B. aus äquivalenten Mengen Tribromdimethylanilin, HBr und Brom in Eg. Hellgelbrote Nadeln. F. 124°; wl. in k. Chlf., Eg. Liefert mit W. Tribrommonomethylanilin.

5-Bromdimethyl-o-toluidin, $(CH_3)^1C_6H_3Br^5\cdot N^2(CH_3)_2$. B. durch Bromierung von Dimethyl-o-toluidin oder durch Alkylierung von 5-Brom-o-toluidin mit Dimethylsulfat und Soda. Kp. 246°. Addiert CH_3J nur sehr langsam. Pt-Salz. Goldgelbe Säulen, zersetzt sich bei 240°. — *3,5-Dibromdimethyl-o-toluidin*, $(CH_3)^1C_6H_2Br_2^{3,5}\cdot N^2(CH_3)_2$. B. aus Dibrom-o-toluidin durch Alkylierung mit Dimethylsulfat. Öl. Kp_{751}. 277°. Reagiert weder mit CH_3J noch mit Dimethylsulfat. Versetzt man die Base in Eisessiglösung mit Br, so entsteht *Dibrommonomethyltoluidin*, $(CH_3)^1\cdot C_6H_2Br_2^{3,5}(NH\cdot CH_3)^2$. Letztere Base entsteht auch, wenn man 13,4 g Dimethyl-o-toluidin in 40 ccm Eisessig löst, mit 32 g Br versetzt, das entstehende Perbromid durch Anwärmen in Lsg. bringt und dann Na-Acetat hinzufügt. Öl. Kp_{20}. 185—187°; Bromhydrat, Tafeln, Zers.-Punkt 220°. — *Perbromid*, $(CH_3)^1C_6H_4\cdot N^2(CH_3)_2\cdot HBr\cdot Br_2$. B. Man versetzt die Lsg. von 3,4 g Dimethyl-o-toluidin in 15 ccm Eg. und 5 ccm konz. HBr unter Kühlung mit 4 g Br. Nadeln oder schiefwinklige Tafeln, F. 68°, sll. in Chlf., wl. in Ä. Verwandelt sich leicht mit W., Eg., Chlf. in 5-Bromdimethyl-o-toluidin. — *Perbromid*, $[(CH_3)^1C_6H_3Br^5\cdot N^2(CH_3)_2\cdot HBr]_2\cdot Br_2$. B. Aus 1 Mol. Dimethyl-o-toluidin und $1^1/_2$ Mol. Br in Eg. Dunkelrote Nadeln. Bei der Einw. von W. entsteht Bromdimethyl-o-toluidin u. Dibrommonomethyl-o-toluidin. — *Perbromid*, $(CH_3)^1C_6H_3Br^5\cdot N^2(CH_3)_2\cdot HBr\cdot Br_2$. B. aus 1 Mol. Dimethyl-o-toluidin und 2 Mol. Br in Eg. oder aus 1 Mol. Bromdimethyltoluidinbromhydrat u. 1 Mol. Br. Tafeln oder Prismen. F. 85°, Zers.-Punkt 140°. An der Luft beständig. Mit Br entziehenden Mitteln entsteht 5-Bromdimethyl-o-toluidin. — *Perbromid*, $(CH_3)^1\cdot C_6H_2Br_2^{3,5}\cdot N^2(CH_3)_2\cdot HBr\cdot Br_2$. B. aus Dibromdimethyl-o-toluidin in Eg.-HBr mit 1 Mol. Br. Gelbrote Kristalle, F. 112°. Reagiert mit W. unter B. von Dibrommonomethyltoluidin. — *3-Bromdimethyl-p-toluidin*, $(CH_3)^1C_6H_3Br^3\cdot N^4(CH_3)_2$. B. aus Dimethyltoluidin und Br in Eg. oder Chlf. Kp_{750}. 239°. Wird die monobromierte Base von neuem mit Br behandelt, so entsteht *3,5-Dibrommonomethyl-p-toluidin* $(CH_3)^1C_6H_2Br_2^{3,5}(NH\cdot CH_3)^4$, Öl, Kp_{16}. 154°. — *3,5-Dibromdimethyl-p-toluidin*, $(CH_3)^1\cdot C_6H_2Br_2^{3,5}\cdot N^4(CH_3)_2$, entsteht nahezu glatt durch Alkylierung von 3,5-Dibromtoluidin mit Dimethylsulfat und Soda. Öl, Kp_{750}. 270°. — *Perbromid*, $(CH_3)^1C_6H_2Br_2^{3,5}\cdot N^4(CH_3)_2\cdot HBr\cdot Br_2$. B. aus 1 Mol. Dibromdimethyl-p-toluidinbromhydrat u. 1 Mol. Br in Eg. Prismen, F. 130°. Bei der Einw. von W. entsteht 3,5-Dibrommonomethyl-p-toluidin. — *o-p-Dibromdiäthylanilin*, $C_6H_3Br_2\cdot N(C_2H_5)_2$. B. Entsteht neben anderen Prodd. bei der Einw. von Na-Acetat auf das aus 1 Mol. Diäthylanilin und 2 Mol. Br in Eg. entstehende Perbromid. Öl, Kp_{751}. 285°. Liefert bei erneuter Behandlung mit Br Tribrommonoäthylanilin u. Tribromanilin. Pt-Salz, $(C_{10}H_{14}Br_2N)_2\cdot PtCl_4$, gelbrote Prismen, F. 207°. $SnCl_2$-Doppelsalz, Kristalle, F. 235°. — *Perbromid*, $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)_2\cdot HBr\cdot Br_2$ (?). B. aus 1 Mol. Diäthylanilin in Eg.-HBr mit 1 Mol. Br. Rotes Öl, liefert mit Disulfit Diäthylanilin, mit W. p-Bromdiäthylanilin. — *Perbromid*, $[C_6H_4Br^4\cdot N^1(C_2H_5)_2\cdot HBr]_2\cdot Br_2$. B. aus p-Bromdiäthylanilinbromhydrat und 1 Mol. Br in Eg. oder Chlf., ferner aus 1 Mol. Diäthylanilin und 3 Mol. Br in Eg. Prismen (aus Eg.), F. 75°. Mit Disulfit entsteht p-Bromdiäthylanilin, mit W. entsteht o-p-Dibromdiäthylanilin und ein chinoides Derivat des Tetraäthylbenzidins. — *Perbromid*, $[C_6H_4Br\cdot N(C_2H_5)_2\cdot HBr]_4\cdot Br_6$. B. aus 14,9 g Diäthylanilin, gelöst in

30 ccm Eg., u. 32 g Br. Rote Säulen, F. 81°, ll. in Chlf. und Eg. beim Erwärmen. Verhält sich gegen W. und Disulfit wie die vorstehend beschriebenen Perbromide. — *p-p'-Dibrommethyldiphenylamin*, $C_{13}H_{11}NBr_2$. B. aus Methyldiphenylamin und 2 Mol. Br in Eg. Nadeln, F. 120°, ll. in Bzl., Aceton, Ä., h. A., h. Eg. — *o,o',p,p'-Tetrabrommethyldiphenylamin*, $C_{13}H_9NBr_4$. B. Man löst 18,3 g Methyldiphenylamin in 100 ccm Eg., fügt 64 g Br hinzu und erwärmt bis zur Lsg. des entstandenen Perbromids. Prismen, F. 142°, swl. in A., Eg., sll. in Bzl. Bei weiterer Behandlung mit Br entsteht Tetrabromdiphenylamin. — *Perbromid*, $(C_6H_4Br)_2N \cdot CH_3 \cdot HBr \cdot Br_2$ (?). B. aus 3,41 g Dibrommethyldiphenylamin, gel. in 10 ccm Eg. und 5 ccm konz. HBr, und 1,6 g Br. Rote Kristalle. Liefert mit Disulfit Dibrommethyldiphenylamin, mit warmem Eg. Di- und Tetrabrommethyldiphenylamin und Tetrabromdiphenylamin.

Perbromid, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3Br \cdot Br_4$. B. aus 1 Teil Trimethylphenylammoniumbromid und 3 Tln. Br in Eg. Bläulichrote Prismen; F. 40°; verliert leicht 1 Mol. Br u. es hinterbleibt das bereits bekannte Dibromid. — *Trimethyl-p-tolylammoniumbromid*, $(CH_3)^1C_6H_4 \cdot N^4(CH_3)_3Br$, Prismen, F. 219°, liefert mit 1 Mol. Br das *Perbromid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3Br \cdot Br_2$, gelbe, vierseitige, schiefwinklige Tafeln, F. 113°, ll. in h. Eg.; aus letzterem entsteht bei erneuter Einw. von Br das *Perbromid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3Br \cdot Br_4$, dunkelrote Kristalle, F. 45°, welches sich leicht in das Dibromid zurückverwandelt. (LIEBIGS Ann. **346**. 128—219. 9/4. [5/1.] Marburg. Univ.-Lab.) PRAGER.

Samuel Smiles und **Robert Le Rossignol**, *Triarylsulfoniumbasen*. Im Anschlufs an eine kürzlich von KEHRMANN u. DUTTENHÖFER veröffentlichte Arbeit (S. 462) teilen die Vff. mit, dafs sie *Triarylsulfoniumbasen* auf drei verschiedene Arten dargestellt haben: 1. Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenole oder Phenoläther. 2. Durch Einwirkung einer Sulfinsäure auf Phenoläther bei Ggw. von konz. H_2SO_4. 3. Durch Kondensation eines aromatischen Sulfoxyds mit Phenolen oder Phenoläthern. Bei der ersten und zweiten Rk. entstehen die Sulfoxyde als Zwischenprodd. Wahrscheinlich bildet das Sulfoxyd zuerst ein Salz $Ar_2S(SO_4H)OH$, und dieses reagiert mit dem Phenol unter B. des Sulfoniumsalzes:

$$Ar_2S(SO_4H)OH + C_6H_5OH = Ar_2S(SO_4H)C_6H_4OH + H_2O.$$

Die Rk. scheint umkehrbar zu sein, und zur Darst. des Sulfoxyds oder Sulfoniumsalzes mufs ein kleiner Überschufs von Phenol zugegen sein. Bisher sind die Hydroxy- u. Äthoxyderivate untersucht worden, doch soll die Unters. noch weiter ausgedehnt werden. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 24. 29/1.) POSNER.

Franz Knoop und **Hans Hoessli**, *Zur Synthese von α-Aminosäuren*. Die Konstitution der γ-Phenyl-α-ketobuttersäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, von FITTIG und PETKOW (LIEBIGS Ann. **299**. 28) stand bisher nicht einwandfrei fest; sie hat aber in der Tat die von FITTIG angenommene Struktur, denn sie gibt, nach HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 169; C. **1904**. II. 194) mit H_2O_2 oxydiert, β-Phenylpropionsäure. Die Vff. stellten das in der Konstitution so bewiesene Oxim der γ-Phenyl-α-ketobuttersäure her, reduzierten es nach KNOOP (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 150; C. **1905**. I. 275) und gelangten zu γ-Phenyl-α-aminobuttersäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, welche auf diesem Wege am einfachsten und ergiebigsten dargestellt werden kann. Die so benannte S. von E. FISCHER u. SCHMITZ (S. 915) hat andere Eigenschaften, es dürfte ihr auch eine andere Struktur zukommen. — Die gleiche Reaktionsfolge, auf käufliche Phenylbrenztraubensäure angewandt, führt zu Phenylalanin, u. es wird sich die Synthese

von α-Aminosäuren durch Reduktion der entsprechenden Oxime überall dort empfehlen, wo die zugehörigen α-Ketonsäuren leicht zugänglich sind.

Experimenteller Teil. *γ-Phenyl-α-ketoximbuttersäure*, *Oxim der γ-Phenyl-α-ketobuttersäure*, $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NOH)CO_2H$; man kocht 10 g γ-Phenyl-α-oxycrotonsäure mit 100 ccm 5%ig. NaOH 2 Stunden unter Rückfluſs, leitet in die alkal. Lsg. CO_2 ein, setzt die berechnete Menge $NH_2OH \cdot HCl$, in Soda gel., zu und läſst 10—12 Stunden stehen; farblose Nadeln (aus Chlf.), F. 165°, wl. in W., ll. in A., Ä. u. Chlf., unl. in Lg. — *γ-Phenyl-α-aminobuttersäure*, $C_{10}H_{13}O_2N$; aus dem eben genannten Oxim und Natriumamalgam oder besser durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in wasserhaltigem Ä.; farb- und geschmacklose Blättchen oder Nadeln (aus W.), F. 293—295° unter Zers., l. in h. W., kaum l. in A., unl. in den anderen organischen Lösungsmitteln; die wss. Lsg. löst CuO oder $CuCO_3$ auch in der Wärme nur unwesentlich. — *Oxim der Phenylbrenztraubensäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NOH)CO_2H$; farblose Nadeln (aus Ä. + Lg.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1477 bis 1480. 21/4. [6/4.] Freiburg i. B. Mediz. Abt. des Chem. Univ.-Lab.) Bloch.

Hans Meyer, *Verkettung von Aminosäuren.* Wie Mohr u. Köhler (S. 1488) nach DRP. 127138, so fand Vf., daſs bei Darstellung von Anthranilsäure nach DRP. 55988 unter gewissen Umständen *Anthraniloanthranilsäure* (*o-Aminobenzoylanthranilsäure*), $C_{14}H_{12}O_3N_2 = NH_2C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, als Nebenprod. entsteht; sie bildet Nadeln (aus 96%ig. A.), hat F. 203°, wird durch Kochen mit Lauge fast quantitativ in Anthranilsäure verwandelt, sie färbt sich mit Nitrit gelb, die Gelbfärbung verschwindet jedoch bei längerem Stehen. — Der Vf. untersucht ihr Verhalten weiter, besonders in Bezug auf Verkettungen mit aromatischen Aminosäuren unter Benutzung der Ester und Chloride der benzoylierten und nitrobenzoylierten SS., z. B. nach dem Schema:

$$NO_2C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COCl + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H =$$
$$NO_2C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H.$$

Die so erhaltenen Körper sind voraussichtlich durch Reduktion in mehrfach verkettete Aminosäuren überführbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1451—52. 21/4. [31/3.] Prag. Lab. d. deutschen Univ.) Bloch.

Bertel Ahlström und **Ossian Aschan**, *Über die Pinenfraktionen des französischen und amerikanischen Terpentinöles.* Bereits vor 4 Jahren hatte der eine der Vff. amerikanisches Terpentinöl (Long, C. **92**. II. 174; **93**. I. 835; **99**. II. 557; Kremers, Pharmaceut. Review **15**. 7) sorgfältig fraktioniert und die einzelnen Fraktionen polarisiert. Nach diesen Unterss. (Tabelle s. Original) zeigt die Hauptmenge des Öles einen beträchtlich höheren Kp. als das reine Pinen. Die Verminderung der Rechtsdrehung in den Fraktionen und ihr Übergang in eine Linksdrehung wird nicht durch l-Pinen (Long), sondern durch mindestens ein anderes Terpen, welches neben dem d- oder i-Pinen in den um 159° sd. Anteilen enthalten ist, veranlaſst. Als solches kommt zunächst das Pseudopinen (Semmler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1458; C. **1900**. II. 93) in Betracht, ein höher sd. KW-stoff, der gewöhnlich anders als Orthopinen polarisiert u. eine höhere Ausbeute an Nopinsäure liefert, aber mit SS. dasselbe Additionsprod. (z. B. Pinenhydrochlorid) wie Orthopinen geben müſste. Neuerdings haben die Vff. die durch sorgfältiges Fraktionieren gröſserer Mengen amerikanischen und französischen Terpentinöles (Tabellen s. Original) gewonnenen Fraktionen miteinander polarimetrisch verglichen, u. das gleiche für die aus ihnen gewonnenen festen Hydrochloride ausgeführt. In beiden Sorten ist dem Pinen ein weiteres Terpen von entgegengesetztem Drehungsvermögen als jenes beigemengt. Während in dem französischen Terpentinöl die Linkspolarisation

der Fraktionen sich allmählich vermindert, und das Pinenhydrochlorid ein ziemlich konstantes spezifisches Drehungsvermögen (ca. 29°) aufweist, ändert bei dem Öl amerikanischen Ursprungs das Polarisationsvermögen schon bei der Fraktion 158° sein Zeichen, und zeigen die aus den Fraktionen gewonnenen Hydrochloride ein gleiches Verhalten. Die beiden Terpentinölsorten sind also teilweise aus verschiedenen KW-stoffen zusammengesetzt. — Die äufsere Ähnlichkeit der aus beiden Terpentinölen erhaltenen Hydrochloride wäre mit der Annahme eines Pseudopinens vereinbar. Die starke Abnahme der Hydrochloridmengen ist aber, da Pinen und Pseudopinen dasselbe Hydrochlorid geben sollten, durch diese Annahme nicht erklärt. — Die Vff. bestätigen dann durch Oxydationsverss., welche an einigen Fraktionen des amerikanischen Öles mit 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. (Versuchsdauer $^1/_2$ Stde., höchste Temperatur ca. 50°) angestellt wurden, aus der Menge des erhaltenen nopinsauren Na die Angabe SEMMLERs, dafs die höheren Pinenfraktionen an Pseudopinen reicher als die niederen sind. Neben diesem Terpen kommen wahrscheinlich noch andere KW-stoffe, vielleicht Cymol, Limonen und Kampfen, in den hochsiedenden Anteilen vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1441—46. 21/4. [31/3.] Helsingfors. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Ossian Aschan, *Über die Terpene der finländischen Fichten- und Tannenharze.* In dem finländischen Terpentinöl hat HJELT (Chem.-Ztg. **18**. 1566) Pinen und Sylvestren nachgewiesen. Diese KW-stoffe waren bisher in dem Rohmaterial für die Terpentinöldarst., dem Harze der Fichte (Pinus silvestris) und der Tanne (Pinus abies), nicht nachgewiesen. Der Vf. hat die von beiden Baumarten getrennt gesammelten Harze näher untersucht. Die aus den Harzen durch wiederholte Dest. mit Wasserdampf und Ausschütteln mit NaOH gewonnenen Terpentinöle wurden mit Na gekocht u. schliefslich destilliert. Beide Öle gingen fast vollständig unterhalb 180° über; ihre Mengen betrugen beim Fichtenharz 9,2%, beim Tannenharz 4,5%. Die Öle wurden dann fraktioniert destilliert und polarisiert (Tabellen s. Original). Die unterhalb 160° sd. Anteile des Terpentinöles aus Fichtenharz waren rechtsdrehend, die des Öles aus Tannenharz linksdrehend. Eine weitere sorgfältige Fraktionierung der zwischen 155 und 160° übergehenden Anteile ergab die Anwesenheit anderer Terpene aufser Pinen. Sämtliche Fraktionen bis 161° hatten einen citronenartigen Geruch. — In der Fraktion 155—160° des *Öles aus Fichtenharz* wurde das *d-Pinen* als Hydrochlorid (F. 112°) und Nitrosochlorid nachgewiesen. — Das *Pinen aus Tannenharz* gab ein Hydrochlorid, das bei 125—126° schmolz u. das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = —9,14° zeigte. Das Pinennitrosochlorid schmolz bei 113—114°, das Nitrosopinen bei 132—133°. — Aus den höher sd. Fraktionen des Fichtenharzöles wurde *Silvestren* als Dihydrochlorid, aus denen des Tannenharzöles *Dipenten* als Dihydrochlorid isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1447—51. 21/4. [31/3.] Helsingfors. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Peter Klason und **John Köhler**, *Chemische Untersuchungen der Säuren im Harze der Fichte (Pinus abies L.).* Nach einem Rückblicke auf die Ergebnisse der bisherigen Unterss. weisen Vff. darauf hin, dafs man zwischen *Sommer-* u. *Winterharz* zu unterscheiden habe. Das in der wärmeren Jahreszeit gebildete Harz tritt in 3 verschiedenen Arten verschiedener Färbung, gelbweifs bis rötlich, und verschiedener Plastizität auf. Das Januar bis April sehr spärlich vorkommende, kristallisierte, weifse Winterharz von mildem aromatischen Geruch ist eine Mischung von wenigstens 2 Harzsäuren der Zus. $C_{20}H_{30}O_2$, F. etwa 140°, $[\alpha]_D$ = —150,46°. Beim Umkristallisieren aus A. werden Kristalle erhalten, F. 144—148°, $[\alpha]_D$ = —165,8°. Beim Erhitzen mit A. im Einschmelzrohr bei 100° sank $[\alpha]_D$ von —145,0° bis auf —47,8°. — Bei der Vakuumdest. von dem in PAe. l. Teil des Sommerharzes,

das wohl dieselben SS., wenn auch in anderen Verhältnissen, wie das Winterharz, enthält, wurden isoliert: a) eine Säure, F. 198—199°, $[\alpha]_D = -60°$, und b) eine leichter l. S., kleine Prismen, F. etwa 168—173°, $[\alpha]_D = +52°$, als *α*- u. *β-Kolophonsäuren* bezeichnet. Die ursprünglichen im Harze vorhandenen aktiveren SS. nennen Vff. *Sapinsäuren* (lat. sapinus). Wahrscheinlich sind die bisher aus Fichten- und Föhrenharz wie auch aus amerikanischem Kolophonium gewonnenen SS. wie *Abiëtin-*, *Silvin-*, *Pinin-* und wohl auch *Kolopholsäure* alle Mischungen von diesen Kolophon- und Sapinsäuren im Verein mit anderen SS. *α*- und *β*-Kolophonsäuren sind isomorph u. liefern, in willkürlichen Verhältnissen kristallisierend, völlig einheitliche Kristalle, die sich schwer trennen lassen. Während die *α*-Kolophonsäure nur die rechte hintere Pyramidebene entwickelt, findet sich bei der *β*-Säure die rechte wie die linke, die letzte jedoch etwas stärker, entwickelt. Die Sapinsäuren werden sehr leicht zu SS., $C_{20}H_{30}O_2$, oxydiert, die weiter O aufnehmen unter B. amorpher, in PAe. unl. u. in Terpentinöl swl. Oxydationsprodd., die, wenn der Baum verwundet wird, ihm eine Schutzdecke geben. Im Mai bis August kann man mit den Sapinsäuren wegen ihrer starken Oxydierbarkeit kaum arbeiten. Die kristallisierbaren SS. geben im Anfang dem Harz eine gewisse Steifheit und verhindern sein Abfließen vom Baume. Die gewöhnliche Annahme, daß die Harzsäuren Oxydationsprodd. von Terpenen sind, ist niemals direkt erwiesen. Wenigstens entstehen die Harzsäuren in dem erwähnten Winterharz nicht aus den bisher bekannten Terpenen. Es liegen hier anscheinend ähnliche Verhältnisse vor wie beim Übergang von der Muttersubstanz des Kautschuks, dem latex, in diesen selbst. Im Winterharz waren weder Terpentinöle noch Oxydationsprodd. vorhanden, während das Sommerharz — Terpentingehalt beschleunigt die Oxydation der Harzsäuren — gewöhnlich wenigstens 50% oxydierte Harzsäuren enthält.

Experimenteller Teil. Aus 2150 g Rohharz wurden erhalten: a) 150 g *Rohterpentinöl* (durch Dest. mit H_2O-Dampf), D. 0,866, Kp. nach der Dest. über Na 158—168°, $[\alpha]_D = -10,61°$. b) 750 g (700 g oxydierte SS. und 50 g Verunreinigungen, unl. in PAe., u. 1250 g, l. in PAe.). Dieses letztere gab bei der Dest. 400 g Rückstand und 850 g Destillat. Aus letzterem wurden schließlich erhalten 145 g kristallisierte *Kolophonsäuren* und 705 g Öle und ll. Kolophonsäuren. Je mehr PAe. man anwendet, um so größer ist die Ausbeute, und um so geringer der Rückstand bei der Dest. Das *Kolophonsäuregemisch*, aus Eg. große, rektanguläre Blättchen, F. 167°; $C_{20}H_{30}O_2$, in Lsg. schwach linksdrehend, ergab bei der Titration und bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbest. in Eg. auf diese Formel stimmende Werte, hatte aber schon in 14 Tagen infolge O-Aufnahme seine Zus. geändert. Beim Erhitzen tritt immer eine Verstärkung des Drehungsvermögens nach der positiven Seite auf, ein Zeichen, daß die linksdrehende Form gegen Wärme empfindlicher ist als die rechtsdrehende.

Salze des Säuregemisches. Saures NH_4-Salz, $NH_3 \cdot 2C_{20}H_{30}O_2$. Lange, weiße Nadeln; ll. in 95%ig. A.; wl. in verd. A.; unl. in W., bezw. nur NH_3 wird dabei aufgenommen. Verlieren leicht ihren NH_3-Gehalt, schon an der Luft. — Ca-Salz, $Ca(C_{20}H_{29}O_2)_2$, amorpher, weißer Nd.; unl. in W. und A. — Ba-Salz, $Ba(C_{20}H_{29}O_2)_2$, $2H_2O$, Nadeln; unl. in W.; swl. in A. und Ä.; l. in Aldehyd; verlieren schon an der Luft oder über P_2O_5, völlig beim Erwärmen ihr Kristallwasser.

Spaltung der *α*- und *β*-Kolophonsäure. Die SS. können durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden; in PAe., Eg., A., CH_3OH, Ä. u. Aldehyd ist die *α*-Säure die schwerlöslichere. Der Verlauf der Spaltung wurde durch Best. des F. und des Drehungsvermögens ermittelt. Bei den Bestst. des F. wird die benutzte H_2SO_4 erst bis wenige Grade unter dem F. erhitzt, bevor das Kapillarrohr eingesenkt wird, um Oxydationen zu vermeiden. Bei der wiederholten Kristalli-

sation des bei der Vakuumdest. erhaltenen rechtsdrehenden Harzsäuregemisches aus A. oder Methylalkohol werden schliefslich statt der durchscheinenden, weifse, federförmige Kristallskelette, F. 198—199°, $[\alpha]_D$ = —50,6° (c = 0,5926) erhalten. Rascher ist die Spaltung mittels der NH_4-Salze, aus denen die SS. wieder durch Lösen der Salze in A. und Zusatz von verd. HCl und W. erhalten wurden. Für die *α-Kolophonsäure* wurde als höchster Wert $[\alpha]_D$ = —59,41° (c = 0,951) u. für die in den Mutterlaugen der NH_4-Salze aufgespeicherten *β-Säure* $[\alpha]_D$ = +52,2° (c = 0,421) gefunden. Die α-Säure kristallisiert in schief abgeschnittenen Prismen, die der sphenoidischen Klasse des monoklinen Kristallsystems (Bäckström) angehören. a : b : c = 1,1228 : 1 : 0,9716; β = 71° 24′. Beobachtete Formen: {100}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {$\bar{1}$11}, {001}, {011}. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 337—58. 14/4. [Jan.] Stockholm. Techn. Hochschule.) Roth-Breslau.

G. Heller, *Über die Möglichkeit der technischen Darstellung von Anthrachinon aus Benzoylbenzoesäure.* Vf. stellt fest, dafs bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Benzol bei Ggw. von Aluminiumchlorid zu o-Benzoylbenzoesäure auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid genau 1 Mol. Al_2Cl_6 zur quantitativen Durchführung der Rk. erforderlich ist, und gibt eine Vorschrift zur technischen Ausführung. Mit 5—6 Tln. H_2SO_4 (66° Bé.) gibt die Benzoylbenzoesäure bei 1-stdg. Erhitzen auf 150° quantitativ Anthrachinon, das zur Darst. von Sulfosäuren nicht isoliert zu werden braucht. (Z. f. angew. Ch. **19**. 669—70. 13/4. [9/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von E. Beckmann.) Bloch.

Wilhelm Zopf, *Zur Kenntnis der Flechtenstoffe.* XV. Mitteilung. (Vgl. Vf., Liebigs Ann. **340**. 276; C. **1905**. II. 898.) 1. Rhizoplaca chrysoleuca (Sm.) Zopf (Lecanora chrysoleuca Ach. Squamaria chrysoleuca Nyl. Placodium chrysoleucum [Sm.] Th. Fries). Die in dieser Flechte vorhandene *Usninsäure* bleibt beim Schütteln des Gemisches mit verd. wss. $NaHCO_3$ zurück, während *Placodiolin* (besser *Placodiolsäure*) (vgl. Vf., Liebigs Ann. **297**. 285) im Filtrate durch HCl gefällt wird. Letztere bildet aus h. absol. A. kleine, glänzende Blättchen, aus Chlf. monokline (Kappen, Z. f. Kristall. **37**. 158; C. **1903**. II. 120) gelbgrünliche Platten, nach der Basis c tafelförmig ausgebildet und nach der Orthodiagonale langgestreckt mit schwachem Pleochroismus. $[\alpha]_D^{17}$ in Chlf.-Lsg. —238° (vgl. H. Salkowski, Liebigs Ann. **319**. 392; C. **1902**. I. 434). In Na_2CO_3-Lsg. vermag die Placodiolsäure, $C_{17}H_{18}O_7$ — Molekulargewichtsbest. a) ebullioskopisch in Aceton 315,6 u. b) kryoskopisch in Bzl. 295,6, bzw. 306, ber. 334 —, F. 156—157°, k. MnO_4 sofort zu reduzieren. Unverändert löslich in wss. oder alkoh. KOH. — 2. Rhizoplaca opaca (Ach.) Zopf. Die in dieser Flechte isolierte *Usninsäure* (Liebigs Ann. **340**. 291; C. **1905**. II. 898) zeigte $[\alpha]_D^{22}$ = —482,3° nach H. Salkowski. Beim Erhitzen von 0,1 g mit 5 ccm A. im Einschmelzrohr bei 155—165° erhielt Vf. die von O. Widman beschriebene *Decarbousninsäure*, F. 176°. — 3. Lecanora sulphurea (Hoffm.) Ach. Entgegen früheren Unterss. (Liebigs Ann. **327**. 322; C. **1903**. II. 508) enthielt diese Flechte von der Porphyrkuppe des Hollmann im Sauerlande kein *Zeorin* u. *Sordidin*, dagegen einen *Körper*, F. unter 100°, neben *Usninsäure*. Danach liegen in der bisher als deutsche Lecanora sulphurea angesprochenen Flechte zwei verschiedene Arten vor, u. dürfte die aus dem Sauerlande wie die von Paternò u. Crosa (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **3**. I. 219) beschriebene italienische wahrscheinlich identisch mit Lecanora tumidula Balietto sein. — 4. Rhizocarpinsäure. Der von O. Hesse (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 363; J. f. pr. Chem. [2] **58**. 511; C. **99**. I. 435) als Rhizocarpinsäure angesprochene Körper, F. 170°, war offenbar unreine *Rhizocarpsäure*, F. 177—179°.

5. Biatora Lightfootii (Sm.) f. commutata (Ach.). Diese Flechte enthält

mindestens 6% *l-Usninsäure*, $[\alpha]_D^{22} = -455,9°$, auf die auch allein die gelb- bis graugrünliche Färbung des Thallus zurückzuführen ist. Beim allmählichen Einengen der Mutterlauge kristallisiert noch ein farbloser *Körper* in ganz geringen Mengen aus.

6. **Biatora granulosa** (Ehrh.) Mass. (**Lecidea granulosa var. decolorans** Schaer. B. **decolorans** Fr. **Patellaria decolorans** HOFFM.). Diese Flechte enthält *Gyrophorsäure*, F. 202—203°, da beim Erhitzen derselben mit absol. A. im Einschmelzrohr bei 150° *Orsellinsäureäthylester*, F. 132°, entstand. — 7. **Blastenia Jungermanniae** (Vahl.). Diese Flechte erzeugt gelb- bis bräunliche Apothezien, die mit KOH und Barytwasser violett werden. Die Färbungsursache ist anscheinend Parietin.

8. **Über Diploschistessäure.** Diese S. findet sich zu 2—3% neben etwas *Atranorsäure* in **Diploschistes scruposus** (L.) NORMAN (**Patellaria scruposa** HOFFMANN; **Urceolaria scruposa** Ach.). Aus Bzl. sehr feine, kurze Nädelchen, aus 50%ig. A. zu Rosetten vereinigte Blättchen, manchmal Zwillingsbildungen, $C_{15}H_{16}O_7$, F. 164—165°. Mol.-Gew. wurde in Aceton ebullioskopisch zu 268,1—273,5, ber. 308, bestimmt. Sll. in k. Aceton und A., swl. in Ä., k. Eg., fast unl. in k. Bzl. und Chlf., l. mit gelber Farbe in Alkalien. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ violett. Mit Chlorkalk entsteht zunächst Rot-, dann Violett- und schließlich Cyan- bis Indigoblaufärbung. Nach ihrem Verhalten gegen Eg. — B. von *Orsellinsäure* — gegen A. — B. von *Orsellinsäureäthylester* — gegen KOH — B. eines orcinähnlichen Körpers — und gegen $KMnO_4$ — sofortige Reduktion — ist die Diploschistessäure ein Orsellinsäurederivat, verschieden von der *Patellarsäure* (LIEBIGs Ann. **324**. 74) und den bisher bekannten *Orsellinsäuren*. O. HESSE (J. f. pr. Chem. [2] **70**. 496; C. **1905**. I. 257) hat wahrscheinlich ein unreines Präparat unter den Händen gehabt, das er als Lecanorsäure angesprochen. Wahrscheinlich beruht die Behauptung HESSEs (J. f. pr. Chem. [2] **63**. 550; C. **1901**. II. 490), **Urceolaria bryophila** (Ach.) enthalte *Lecanorsäure*, ebenfalls auf einer Verwechslung mit Diploschistessäure. Auch das angebliche Na-Salz der Lecanorsäure ist wahrscheinlich das entsprechende Salz der Diploschistessäure. — 9. **Cladina rangiferina** (L.) Wainio. Diese Flechte enthält neben *Atranorsäure* statt der früher angenommenen (LIEBIGs Ann. **300**. 322; C. **98**. II. 39) *Cetrarsäure* die *Fumarprotocetrarsäure* von HESSE (J. f. pr. Chem. [2] **70**. 459; C. **1905**. I. 257). — 10. **Cladina destricta** (Nyl.). Vf. wendet sich gegen einige Mißverständnisse von O. HESSE (J. f. pr. Chem. [2] **70**. 450; C. **1905**. I. 257), der in dieser Flechte die Ggw. von l-Usninsäure, eines farblosen Körpers, aber nicht die der *Destrictinsäure* (LIEBIGs Ann. **327**. 335; C. **1903**. II. 508) bestätigen konnte.

11. **Cladina silvatica** (L.) HOFFM. (**Cladonia rangiferina var. silvatica** SCHAERER). Diese Flechte enthält, abweichend von den übrigen bisher untersuchten Cladoniaceen, *d-Usninsäure*, in Chlf.-Lsg. $[\alpha]_D^{22} = +491,4°$, und einen farblosen Bitterstoff, anscheinend *Fumarprotocetrarsäure*, während Vf. früher denselben für *Cetrarin* gehalten hatte.

12. **Cladina silvatica** (L.) HOFFM. **var. spumosa** FLÖRKE (**Cladonia rangiferina v. spumosa** FLÖRKE **Cl. silvatica** (L.) **v. sylvestris**). Diese Flechte ist, entgegen der bisherigen Meinung, keine bloße Varietät von **Cl. sylvatica** (L.) HOFFMANN, steht vielmehr chemisch durch ihren Gehalt an *l-Usninsäure* (0,7%) — $[\alpha]_D^{17} = -490,8°$ in Chlf. — durch die Abwesenheit von Bitterstoff der **Cladina alpestris** nahe. Sie ist daher am besten als **Cl. alpestris var. spumosa** zu bezeichnen, hat aber nichts mit Cl. rangiferina zu tun.

13. **Haematomma leiphaemum** (Ach.). Das in dieser Flechte vorhandene *Leiphämin* (LIEBIGs Ann. **321**. 47; C. **1902**. I. 940) bildet rhombische (BUSZ), farblose, glänzende Kristalle, die zuweilen Zwillinge bilden. — 14. **Haema-**

tomma porphyrium (Pers.). In dieser Flechte sind nachweisbar *Atranorsäure*, etwa $^1/_2$%, *Zeorin*, fast 1%, *Porphyrilsäure*, etwa 1‰, *Leiphämin*, etwa 1‰, und *Hymenorhodin* in noch geringeren Mengen. Letzteres hat seinen Sitz offenbar im roten Hymenium der Apothesien und bildet aus Bzl. rhombenähnliche, rötliche Täfelchen von sehr starkem Pleochroismus, die nach ihrem Verhalten gegen KOH und konz. H_2SO_4 — Purpur- bis Violettfärbung — zu den *Anthracenderivaten* zu gehören scheinen. Die Ansicht von FRIES, daſs H. porphyrium u. H. leiphaemum (Ach.) identisch sein sollen, ist unhaltbar. — 15. Haematomma coccineum (Dicks.) (H. coccineum var. ochroleucum TH. FR. Lecanora haematomma coccinea Ach.). Diese Flechte (vgl. LIEBIGs Ann. **288**. 39) von der schwedischen Halbinsel Kullen enthält *l-Usninsäure*, etwa $2^1/_2$%, *Zeorin*, etwas über $^1/_2$%, *Atranorsäure*, $^1/_2$%, *Porphyrilsäure*, 2‰, *Leiphämin*, etwa ebensoviel, und *Hymenorhodin* noch weit weniger. Das *Hämatommidin* von HESSE (J. f. pr. Chem. [2] **65**. 557; C. **1902**. II. 381) ist offenbar nichts anderes als *Leiphämin*. — 16. Parmelia Mougeotti SCHAERER. Aus dieser Flechte wurde *d-Usninsäure* isoliert.

17. Lepraria candelaris SCHAERER. Diese Flechte ist sehr reich an *Calycin* (20—22%). *Pinastrinsäure* war nicht nachzuweisen. Cyphelium trichiale var. candelare SCHAERER enthielt bis 8% *Calycin*. Vf. hat bereits (LIEBIGs Ann. **284**. 127) vor HESSE (J. f. pr. Chem. [2] **58**. 534) gezeigt, daſs die von diesem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1816) für Calycium chrysocephalum gehaltene Flechte nichts anderes als Lepraria candelaris war. (LIEBIGs Ann. **346**. 82—127. 9/4. 1906. [23/12. 1905.] Münster i/W. Botan. Inst.) ROTH-Breslau.

E. Abel u. O. v. Fürth, *Zur physikalischen Chemie des Oxyhämoglobins. Das Alkalibindungsvermögen des Blutfarbstoffs.* Die vorliegende Unters. wurde in Angriff genommen, um Oxyhämoglobin u. dessen Reduktionsprod., das Hämoglobin, in ihren Eigenschaften als Oxydations-, bezw. Reduktionsmittel von elektrochemischen Gesichtspunkten aus zu studieren. Nach Verss. von HÜFNER erscheint es wahrscheinlich, daſs im Gleichgewicht mit Atmosphärendruck beide Stoffe mit endlichen Konzentrationen beteiligt sind. Nimmt das Hämoglobin, wie allgemein angenommen wird, bei der Oxydation 1 Mol. O_2 auf, so beträgt sein Oxydationspotential $\pi = \pi_0 + \frac{RT}{4} \ln \frac{C_{\text{Oxyhäm.}} \cdot [H^{\cdot}]^4}{C_{\text{Häm.}}}$. Zur Definition dieses Potentials ist die Kenntnis der Wasserstoffionen notwendig; deswegen wurde zunächst das Verhalten des Blutfarbstoffs gegen Alkali studiert, da er in sauren Lsgg. weit weniger beständig ist. Die Beständigkeitsgrenze gegen Alkali kann deutlich an einem Farbenumschlage des Oxyhämoglobins nach Dunkelbraun erkannt werden. Die Wasserstoffionenkonzentration solcher Lsgg. wurde durch Messung der Potentialdifferenz gegen eine Normalelektrode nach der NERNSTschen Formel bestimmt. Es ergab sich, daſs das Oxyhämoglobin ein beträchtliches Alkalibindungsvermögen besitzt. Da Oxyhämoglobin durch Einleiten von H_2 reduziert wird, so wird bei der Messung von H_2-Elektroden in diesem schlieſslich nur das Alkalibindungsvermögen von Hämoglobin gemessen. Die Resultate werden tabellarisch wiedergegeben. Hämoglobin, in reinem W. gel., besitzt eine $H^{\cdot}$-Konzentration von $0{,}74 \cdot 10^{-7}$, ist also praktisch neutral. Bei wachsendem Zusatz von NaOH wird die von 1 g Blutfarbstoff gebundene Menge NaOH völlig konstant. Nimmt man das Mol.-Gew. des Hämoglobins im Minimum zu 16670 (nach HÜFNER und JAQUET) an, so würde 1 g-Mol. Hämoglobin 850 g = 21 g-Mol. NaOH in maximo zu neutralisieren vermögen. Das Gleichgewicht zwischen Alkali und Hämoglobin stellt sich nicht sofort vollständig ein, sondern verschiebt sich langsam um einen geringen Betrag. In stärker alkal. Lsgg. ist jedoch die nachträglich gebundene Menge zu vernachlässigen.

Will man das Basenbindungsvermögen des Oxyhämoglobins bestimmen, so scheint hierzu eine Wasserstoffelektrode wenig geeignet, weil ja die Lsg. ständig ihre Zus. durch Reduktion ändert. Verfolgt man jedoch den zeitlichen Verlauf des Potentials, so kann man auf den Zeitpunkt extrapolieren, an welchem noch keine Reduktion stattgefunden hat. Die Oxyhämoglobinlsg. hat ein um 0,06 Volt niedrigeres Potential gegen die Kalomelelektrode, sie müfste daher weniger Hydroxylione enthalten als die reduzierte Lsg. Andererseits kann diese Differenz auch durch eine Depolarisation der H_2-Elektrode durch das Oxyhämoglobin erklärt werden. Die Zahlenwerte sind schlecht reproduzierbar, offenbar ist der jeweilige Zustand der Elektrodenoberfläche für die etwaige Depolarisation mafsgebend. (Z. f. Elektroch. **12**. 349—59. 11/5. [10/4.] Wien.) SACKUR.

Treat B. Johnson u. Carl O. Johns, *Untersuchungen über Pyrimidine. Einige 5-Jodpyrimidinderivate; 5-Jodcytosin. 13. Mitteilung.* Vff. haben einige 5-Jodpyrimidinderivate dargestellt und deren Verhalten gegen NH_3 und organ. Basen untersucht, um die Reaktionsfähigkeit dieser Verbb. mit der der entsprechenden Bromderivate zu vergleichen, u. um festzustellen, ob mit 5-Jodpyrimidinen Synthesen ausführbar sind, bei denen die Bromderivate nicht verwendet werden können. Drei Pyrimidinderivate, bei denen die 4- und 5-Stellungen durch H besetzt sind, wurden für die Unters. gewählt, u. zwar 2-Äthylmerkapto-6-oxypyrimidin, 2,6-Dioxypyrimidin (Urazil) u. 2-Oxy-6-aminopyrimidin (Cytosin). Diese drei Pyrimidine können durch Einw. von Jod in alkal. Lsg. glatt in die entsprechenden 5-Jodpyrimidine übergeführt werden. Dafs J in 5-Stellung eintritt, geht daraus hervor, dafs 5-Jodcytosin auch aus 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-oxypyrimidin erhalten werden konnte. Diese Verb. geht beim Erwärmen mit $POCl_3$ quantitativ in *2-Äthylmerkapto-5-jod-6-chlorpyrimidin* über, aus dem beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 das entsprechende 6-Aminoderivat u. weiter beim Kochen mit HCl praktisch quantitativ *5-Jodcytosin* entsteht. BÜTTNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2227; C. **1903**. II. 448) hat gezeigt, dafs Jod, das die 4-Stellung eines Pyrimidins einnimmt, leicht durch NH_3 ersetzt werden kann. Die Unters. des Verhaltens des 5-Jodcytosins gegen ammoniakalische Lsgg. bot wegen der Möglichkeit der B. von 2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin besonderes Interesse. Wie es die Vff. schon bei anderen Pyrimidinderivaten beobachtet haben (vergl. Amer. Chem. J. **34**. 175; C. **1905**. II. 1353), zeigt auch 5-Jodcytosin ein auffallend verschiedenes Verhalten bei der Einw. von wss. und alkoh. NH_3. Beim Erhitzen mit konz., wss. NH_3 bleibt es, wie die entsprechende 5-Bromverb. (vgl. WHEELER und JOHNSON, Amer. Chem. J. **31**. 591; C. **1904**. II. 240), vollkommen unverändert, beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 wird es dagegen bei denselben Bedingungen nahezu quantitativ zu Cytosin reduziert. Auch *2-Äthylmerkapto-5-jod-6-aminopyrimidin* u. *5-Jodurazil* zeigen ein verschiedenes Verhalten bei der Einw. wss. u. alkoh. NH_3-Lsgg. Das Merkaptopyrimidin kann mit alkoh. NH_3 erhitzt werden, ohne Veränderungen zu erleiden, während beim Erhitzen mit wss. NH_3 auf dieselbe Temperatur Merkaptan abgespalten u. 2-Amino-6-oxypyrimidin gebildet wird. Umgekehrt bleibt 5-Jodurazil beim Erhitzen mit wss. NH_3 unverändert, während es durch alkoh. NH_3 in Urazil umgewandelt wird. 2-Äthylmerkapto-5-brom-6-oxypyrimidin reagiert bei Temperaturen zwischen 140—200° weder mit wss., noch mit alkoh. NH_3 in glatter Weise (vgl. WHEELER u. JOHNSON, l. c), 5-Bromurazil wird beim Erhitzen mit wss. NH_3 (vgl. MERRIAM, Amer. Chem. J. **31**. 603; C. **1904**. II. 243) glatt in 5-Aminourazil übergeführt.

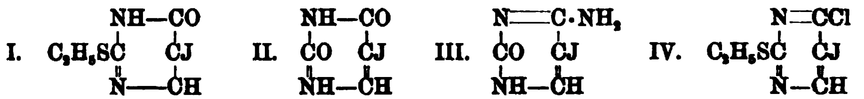
Der Ersatz von J durch H kann auch bei Ggw. von Anilin erfolgen. Wird 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-oxypyrimidin mit Anilin auf 100° erhitzt, so wird unter Entw. von Merkaptan *2-Anilido-6-oxypyrimidin* gebildet, das auch beim Erhitzen von 2-Äthylmerkapto-6-oxypyrimidin mit Anilin entsteht. Dieses anormale Resultat

zeigt gleichfalls wie verschieden sich 5-Jodpyrimidine u. die analogen Bromderivate verhalten. 2-Äthylmerkapto-5-brom-6-oxypyrimidin gibt beim Erhitzen mit Anilin 2-Anilido-5-brom-6-oxypyrimidin (vgl. WHEELER u. BRISTOL, Amer. Chem. J. **33**. 444; C. **1905**. I. 1711). Es ist auffallend, daſs die Reduktion des 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-oxypyrimidins zum 2-Äthylmerkapto-6-oxypyrimidin bei Einw. von Anilin bei bedeutend niedrigerer Temperatur erfolgt, als bei Einw. von NH_3. Beim Jodcytosin wurde beim Erhitzen mit Anilin auf 190–200° die B. von Cytosin nicht beobachtet. Es wird unverändert zurückerhalten. Auch 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-aminopyrimidin bleibt beim Erhitzen mit Anilin unverändert. Die Leichtigkeit, mit der das J des 2-Äthylmerkapto-5-jod-6-oxypyrimidins bei Ggw. von Aminen durch H ersetzt wird, lieſs es wahrscheinlich erscheinen, daſs es durch doppelte Umsetzung auch leicht gegen andere Gruppen ausgetauscht werden könnte. Dies ist nicht der Fall. Wie das Brom der entsprechenden Br-Verb. ist es sehr fest gebunden. Weder beim Erhitzen mit Phtalimidkalium in A., noch beim Erhitzen mit dem Na-Salz des Urethans in Bzl. findet irgend welche Veränderung statt.

Experimentelles. Mit **J. G. Statiropulos.** *2-Äthylmerkapto-5-jod-6-oxypyrimidin*, $C_6H_7ON_2SJ$ (I.). B. 10 g 2-Äthylmerkapto-6-oxypyrimidin werden in 50 ccm W., die 3 g NaOH enthalten, gelöst, die Lsg. allmählich mit 17 g gepulvertem Jod versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis das freie Jod gelöst ist. Dann wird mit Essigsäure angesäuert. Kreuzförmig angeordnete Prismen (aus A.), F. 196°, ll. in Bzl., unl. in W. — Analog wurde *2,6-Dioxy-5-jodpyrimidin (5-Joduracil)*, $C_4H_3O_2N_2J$ (II.), aus Urasil dargestellt. Säulen (aus W.), zers. sich bei 272°, l. in h. A.

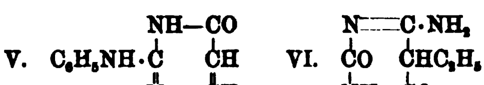
5-Jodcytosin, $C_4H_4ON_3J$ (III.), charakteristische, verzweigte Kristalle (aus W.), zers. sich zwischen 225 und 245° unter Jodentw., unl. in A. und Bzl., 1 l W. löst bei 25° 0,96 g. Ist gegen sd. HCl sehr beständig, nach 2-stündigem Kochen wurde es unverändert zurückerhalten. Pikrat, $C_4H_4ON_3J \cdot C_6H_3O_7N_3$, lange Nadeln (aus W.), die sich bei 247—257° unter Aufbrausen zers. — Acetat, $C_6H_8O_3N_3J$, entsteht, wenn eine Lsg. der Base in h. Essigsäure langsam erkalten gelassen wird. Das Salz ist auffallenderweise in der h. Lsg. dissociiert, so daſs bei schnellem Abkühlen die freie Base erhalten wird.

2-Äthylmerkapto-5-jod-6-chlorpyrimidin, $C_6H_6N_2SClJ$ (IV.), groſse Prismen (aus



PAe.), F. 69°. Geht beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 128—130° in *2-Äthylmerkapto-5-jod-6-aminopyrimidin*, $C_6H_8N_3SJ$, über. Krusten schlanker Prismen (aus A.), F. 127°. — *2-Äthylmerkapto-5-jod-6-anilidopyrimidin* wurde aus der 6-Chlorverb. durch Erwärmen mit Anilin in Bzl. erhalten, und zwar als nicht erstarrendes Öl. Bei der Kristallisation aus H_2SO_4-haltigem A. entsteht das Sulfat $(C_{12}H_{12}N_3SJ)_2 \cdot H_2SO_4$ in gut entwickelten Prismen, die sich oberhalb 200° zers. — *2-Anilido-6-oxypyrimidin*, $C_{10}H_9ON_3$ (V.), Platten (aus A.), F. 230—231°, wl. in A., unl. in Bzl. und W.

α-Cyanbutyrylharnstoff, $CH_3CH_2CH(CN)CONHCONH_2$, wurde durch Kondensation von α-Cyanbuttersäure mit Harnstoff erhalten. Verzweigte Kristalle (aus W.), F. 181°. Wird dieses Harnstoffderivat in 33%iger NaOH gelöst u. die Lsg. nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit HCl neutralisiert, so erhält



man *2,4-Dioxy-5-äthyl-6-aminopyrimidin*, $C_6H_9O_2N_3$ (VI.), nadelförmige Prismen (aus

W.), F. 339°, l. in HCl u. wird durch NH_3 unverändert wieder ausgefällt. (Journ. of Biol. Chem. **1**. 305—18. März. Sheffield Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

Paul Richter, *Zur Kenntnis des Guajakharzes*. Trockene Destillation des Guajakharzes: 800 g Guajakharz lieferten bei der fraktionierten Dest. unter 22 mm Druck 485 g Gesamtdestillat. Der mit Wasserdämpfen flüchtige Teil dieses Destillats (87 g) enthielt *Tiglinaldehyd*, *Guajakol*, *Kreosol* und *Pyroguajacin*, der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in Natronlauge unl. Teil Pyroguajacin, der in Natronlauge l. Teil eine hellgelbe, harzähnliche M. von muscheligem Bruch, Kp_{24}. 275—281°, Kp_4. 255—260°, aus der sich durch Lösen in Bzl. und Fällen der Lsg. mit PAe. eine aus verd. A. in weißen Nadeln kristallisierende *Verb.* $C_{19}H_{20}O_5$, F. 107°, l. in Ä., A., Chlf., Eg., Lg., Bzl., h. W., unl. in PAe. und k. W., l. in NH_3 und Natronlauge, unl. in Alkalicarbonaten, l. in k. konz. H_2SO_4 mit violetter, in h. konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe, isolieren ließ. Diese Verb. ist nicht sublimierbar, wird in Eg.-Lsg. durch Kaliumchromat nicht oxydiert, durch schm. KOH bei 230° nicht angegriffen; *Benzoylverb.*, $C_{19}H_{18}O_5(C_7H_5O)_2$, farblose, prismatische, säulenförmige Kristalle aus A., F. 143°.

Trockene Destillation der Guajakonsäure: Die zur Dest. benutzte S. wurde nach den Angaben von HADELICH (J. f. pr. Chem. **87**. 321) dargestellt und durch Lösen in Bzl. und Fällen der Lsg. mit PAe. als weißes, lichtempfindliches Pulver vom F. 76—78° erhalten. 175 g S. lieferten bei langsam geleiteter, fraktionierter Dest. unter 22 mm Druck 105 g Gesamtdestillat. Die Fraktion vom Kp_{22}. 80—140° enthielt Tiglinaldehyd und Guajakol, die Fraktion vom Kp_{22}. 255 bis 263° die vorher erwähnte Verb. $C_{19}H_{20}O_5$ vom F. 107° und eine zweite *Verb.* $C_{16}H_{18}O_3$, kleine, säulenförmige Kristalle aus verd. Essigsäure, F. 133°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Eg., unl. in W. und PAe., l. in NH_3 und Ätzalkalien, unl. in Alkalicarbonaten, l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. Aus der Fraktion vom Kp_{22}. 263—280° ließ sich ein hellbrauner, harziger *Körper* $C_{24}H_{28}O_7$, Kp_{22}. 270—273°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg., unl. in W. und PAe., l. in Ätzalkalien unter Dunkelfärbung, unl. in Alkalicarbonaten, wird durch Oxydationsmittel gebläut, abscheiden. *Benzoylverb.*, $C_{24}H_{25}O_7(C_7H_5O)_3$, weißes, voluminöses Pulver aus A. + W., F. 77—78°, unl. in Natronlauge. — Bei einer zweiten, rasch geleiteten Vakuumdestillation der Guajakonsäure wurden aus 250 g S. 161 g Gesamtdestillat erhalten, welches zum großen Teil sehr hochsd. Prodd. enthielt. Aus der ersten Fraktion vom Kp_{22}. 80 bis 120° konnten Tiglinaldehyd und Guajakol, aus der zweiten Fraktion vom Kp_{22}. 120—160° säulenförmige, in Bzl. swl. Kristalle vom F. 203°, l. in A., Ä., Eg., Chlf., unl. in PAe., isoliert werden. Fraktion 3 vom Kp_{22}. 160—200° lieferte ein hellbraunes, dickfl. *Öl* von kreosolartigem Geruch, $C_7H_8O_2$ oder $C_{14}H_{16}O_4$, Kp_{22}. 170—174°, l. in Ätzalkalien unter Dunkelfärbung, färbt sich an der Luft ebenfalls dunkel, wird durch $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. grün gefärbt; *Benzoylverb.*, $C_7H_7O_2(C_7H_5O)$ oder $C_{14}H_{14}O_4(C_7H_5O)_2$, kleine, säulenförmige Kristalle aus A., F. 103°. Aus der 4. Fraktion, Kp_{22}. 200—250°, schied sich beim längeren Stehen Pyroguajacin ab, aus der Fraktion 5, Kp_{22}. 250—280°, ließ sich der bereits erwähnte Körper $C_{24}H_{28}O_7$, Kp_{22}. 270—273°, isolieren.

Über die Guajakonsäure: Zur Darst. der *Guajakonsäure* erschöpfte Vf. 500 g gepulvertes, mit der 5-fachen Menge Sand vermischtes Harz mit sd. Bzl., filtrierte den beim Erkalten des Auszuges sich abscheidenden Teil der Guajakonsäure ab, engte die Mutterlauge auf $^1/_3$ ein und fällte den gel. gebliebenen Teil der S. durch PAe. aus. Zur weiteren Reinigung wurde die S., nachdem sie mit der fünffachen Menge Sand gemischt worden war, im Extraktionsapp. mit Ä. erschöpft, die Lsg. unter Umrühren in PAe. gegossen und dieser Prozeß noch einmal wiederholt. Weißes, amorphes, sehr lichtempfindliches Pulver, F. 70—73°,

färbt sich bereits bei 40° grün. Die so gewonnene Guajakonsäure ist noch kein einheitliches Prod., denn aus der konz. Bzl.-Lsg. der S. kristallisierten nach längerem Stehen kleine Rhomboeder der *β-Guajakonsäure*, $C_{21}H_{26}O_5$, aus, die durch Umkristallisieren aus absol. A. gereinigt wurden; F. 127°, ll. in Chlf. und Eg., unl. in W. und PAe., swl. in Bzl., Ä., A., l. in konz. H_2SO_4 mit kirschroter Farbe, die auf Zusatz von W. unter Abscheidung der S. als weißes Pulver verschwindet, wird durch Oxydationsmittel **nicht** blau gefärbt. *Benzoylverb.*, $C_{21}H_{24}O_5(C_7H_5O)_2$, säulenförmige Kristalle aus absol. A., F. 138°, unl. in W., Alkalien und PAe., fast unl. in Ä., ll. in A., Chlf. und Eg. Man könnte die *β*-Guajakonsäure, der Formel $C_{21}H_{26}O_5$ entsprechend, als ein Kondensationsprod. von Tiglinaldehyd mit Kreosol und Pyrogalloldimethyläther auffassen und ihr die Konstitution:

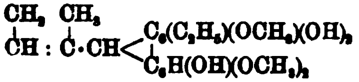
$$CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH<\begin{matrix}C_6H_2(OH)(CH_3)(OCH_3)\\C_6H_2(OH)(OCH_3)_2\end{matrix}$$

zuerteilen. In der Tat liefert die *β*-Guajakonsäure bei der trockenen Dest. Tiglinaldehyd und ein kreosolartig riechendes Öl. — Die Mutterlauge der *β*-Guajakonsäure hinterließ ein braunes Harz, die *α-Guajakonsäure*, welches durch Auflösen in Ä. + Chlf. und Eingießen der Lsg. in k. PAe. als weißes, sehr lichtempfindliches Pulver erhalten wurde; F. 73° unter Grünfärbung, wird bei 40° blau, bei 101° braun, ll. in A., Chlf., Eg., swl. in Ä., Bzl., unl. in PAe. und W., l. in konz. H_2SO_4 mit schmutzig roter Farbe, die auf Zusatz von W. schmutzig grün wird, färbt sich unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln intensiv blau. Diese *α*-Guajakonsäure besitzt die Zus. $C_{22}H_{24}O_6$ oder $C_{22}H_{26}O_6$, die durch eine Behandlung der S. mit einer sd. wss. SO_2-Lsg. nicht beeinflußt wird; F. der mit SO_2 behandelten S. 101° unter Bräunung, ohne daß zuvor bei 71° Grünfärbung eintritt. *Benzoylverb.* der *α*-Guajakonsäure, $C_{22}H_{22}O_6(C_7H_5O)_2$, weißes Pulver aus h. verd. A., F. 133—135°, riecht nach ranziger Butter, unl. in W. und Alkalien, fast unl. in Ä., swl. in Bzl., A., ll. in Eg. und Chlf.

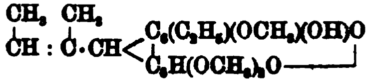
Über das Guajakblau: Zur Oxydation der *α*-Guajakonsäure wurde dieselbe in 20 Tln. Chlf. gel., die Lsg. mit langsam ansteigenden Mengen von PbO_2 geschüttelt, bis eine intensiv dunkelblaue Färbung der Fl. erreicht war, letztere filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Tiefblaue, metallisch glänzende M., deren Zus., $C_{22}H_{24}O_9$, im Gegensatz zu dem aus der Chlf.-Lsg. durch Ä. gefällten Prod. während mehrerer Tage konstant blieb. Das durch Fällung mittels Ä. gewonnene Blau lieferte, nachdem es wieder in Chlf. gel. und nochmals mit PbO_2 behandelt worden war, die gleichen Analysenwerte. Durch Schütteln mit 50° w. SO_2-Lsg. wurde *α*-Guajakonsäure regeneriert, durch Behandeln mit PbO_2 letztere in Guajakblau zurückverwandelt. Beim Erhitzen auf 100° schm. das Guajakblau unter Abgabe von O zu einer hellbraunen M., $C_{22}H_{24}O_7$, F. 85°, zusammen, die beim Behandeln mit Oxydationsmitteln von neuem Guajakblau liefert. Beim Erhitzen auf 120° entsteht ebenfalls eine hellbraune, die Blaurk. liefernde M., deren Zus., $C_{22}H_{24}O_6$, mit derjenigen der *α*-Guajakonsäure übereinstimmt.

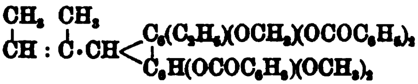
Zum Schluß stellt Vf. unter Vorbehalt für die *α*-Guajakonsäure, $C_{22}H_{26}O_6$ (I.), bezw. $C_{22}H_{24}O_6$ (II.), deren Benzoylverb., $C_{22}H_{22}O_6(C_7H_5O)_2$ (III.), das Guajakblau, $C_{22}H_{24}O_9$ (IV.) und das durch Erhitzen des Guajakblaues auf 100° entstehende Prod., $C_{22}H_{24}O_7$ (V.), die folgenden Konstitutionsformeln auf:

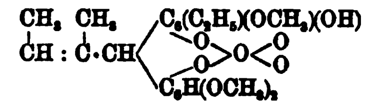
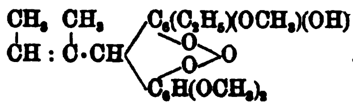
I.



II.



III. 

IV.  V. 

(Arch. der Pharm. **244**. 90—119. 3/5. Halle. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

M. Nierenstein, *Zur Kenntnis des Quebrachogerbstoffs II.* (Vgl. Collegium **1905**. 69; C. **1905**. I. 936.) 1 g Quebrachogerbstoff (nach TRIMBLE, The tannins) wurde mit (Methode PERKIN und YOSHITAKE, J. Chem. Soc. London **81**. 1164; C. **1902**. II. 702) oder ohne (Methode ETTI, Monatshefte f. Chemie **2**. 548) 100 g Natriumacetat in $^1/_2$ l W. gel., tropfenweise unter starker Eiskühlung mit einer $^1/_2$%ig. Azobenzolchloridlsg. bis zur konstanten Trübung versetzt und das sich in 24 Stdn. abscheidende Prod. wiederholt mit Aceton ausgekocht. Das so erhaltene amorphe *Produkt*, F. über 360°, unl. in A. u. anderen Solvenzien, enthielt, nach ETTI bereitet, C 52,2, H 3,18 u. N 14,55% u. nach PERKIN u. YOSHITAKE C 52,55, 54,40, 59,90%; H 2,97, 3,18, 4,00% u. N 13,17, 14,50 u. 14,55%. Nach 40-stünd. Kochen der Azoverb. mit absol. A. hinterblieb ein amorpher, roter Verdunstungsrückstand, l. in W. und A., der alle Rkk. eines Pyrokatechingerbstoffs gab. Derselbe enthält 56,6% C u. 3,2 H und ist optisch inaktiv. Dadurch wird die vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3641; C. **1905**. II. 1786) geäußerte Vermutung annehmbarer, daß die Aktivität der Farbstoffe von der sie begleitenden Zuckerart herrühren könne. (Collegium **1906**. 141—42. 5/5. [9/3.] Univ.-College of Wales. Aberystwyth.)

ROTH-Breslau.

Physiologische Chemie.

L. Van Itallie und **C. H. Nieuwland**, *Kleinere pharmakognostische Mitteilungen. — Über Surinamschen Kopaivabalsam.* Aus der Na-Carbonatlsg., mit der der Kopaivabalsam behandelt worden war, werden mit verd. H_2SO_4 die Harzsäuren in weißen Flocken abgeschieden und fallen als zähe, klebrige M. nieder. Mit w. W. und A. behandelt, gewinnt man sie als eine spröde, gelbbraune Substanz, die im Verhältnis 1:1000 l. in Ä., Chlf., Bzl., Amylacetat und PAe., l. bis auf wenige Flocken in 95% und in absol. A., in CH_3OH u. Eg., unl. in n. KOH, ll. in 1%ig. KOH-Lsg. SZ. des Harzes 171, VZ. 177,5. Eine Trennung der SS. gelang nicht. In dem Rückstand der äth. Lsg., die neben der Na-Carbonatlsg. aus dem Balsam erhalten wurde, isolierten Vff. nach Abtreiben des flüchtigen Öles mit Wasserdampf einen *Sesquiterpenalkohol* in farb- u. geruchlosen Kristallen vom F. 114—115°, die mit den von Vff. bereits früher (Pharmaceutisch Weekblad **41**. 922) aus dem flüchtigen Öl des SURINAMschen Kopaivabalsam abgeschiedenen Kristallen identisch waren. Durch Behandlung mit wasserfreier Ameisensäure wurde ein hellgelbes, geruchloses *Sesquiterpen* erhalten, Kp_{750}. 252°, D^{15}. 0,952, n^{15} = 1,5189, α_D = —61,7°.

Samen und Öl von Vogelbeeren. Semen et oleum Sorbi Aucupariae. Mit PAe. lassen sich 21,9% Öl extrahieren. Im entfetteten Samen 9,2% W., 5,44% N, 34,0% Eiweiß (N × 6,25), 13,2% Zellulose, 5,21% Asche, 24,2% Kohlehydrate (berechnet als Glucose). Das Öl ist eine süß schmeckende, dünnfl., hellgelbbraune Fl. D^{15}. 0,9317, n^{15} = 1,4753, SZ. 2,35, VZ. 208,0, EZ. 205,65, Jodadditionszahl 128,5, diese für die Fettsäuren 137,5, SZ. der Fettsäuren 230,2. — Über die *Samen und*

das Öl von Moringa pterygosperma s. das folgende Ref. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 389—94. 21/4. [März.] Utrecht. Chem. Pharm. Lab. van's Rijksveeartsenijschool.)
LEIMBACH.

L. Van Itallie und **C. H. Nieuwland**, *Über die Samen und das Öl von Moringa pterygosperma.* Die Schale der *Behensamen* beträgt 30%, der Kern 70% vom Gesamtgewicht. Aus den Kernen konnten mittels PAe. 36,4% fettes Behenöl gewonnen werden. Die entölten Kerne enthielten 6,08% W., 9,4% N, 58,75% Eiweifs, 5,45% Zellulose, 5,55% Asche und Spuren eines scharf schmeckenden Alkaloids. Ein Teil des Eiweifses ist wahrscheinlich als Nukleïn vorhanden. Das *Behenöl* lieferte folgende Werte: D^{15}. 0,9120, SZ. 13,5, freie S., als Ölsäure berechnet, 6,8, VZ. 187, EZ. 173,5, Jodzahl 72,4, REICHERT-MEISSLsche Zahl 0,49, HEHNERsche Zahl 95,2. 71,1% der in W. unl. Fettsäure bestanden aus Ölsäure. Das von seinem bei 10—12° sich abscheidenden festen Anteil befreite Behenöl zeigte: D^{15}. 0,9129, SZ. 9,9, freie S. 4,9, VZ. 187,4, EZ. 177,5. Das aus dem Öl erhaltene Phytosterin besafs den F. 134—135°. (Arch. der Pharm. **244**. 159—60. 3/5. Utrecht. Chem.-pharm. Lab. d. Reichs-Tierarzneischule.) DÜSTERBEHN.

Johannes Paessler, *Über Barbatimaorinde.* Diese in Brasilien schon seit langem benutzte Rinde wird von den namentlich im Inneren des Staates Sao Paulo wachsenden Barbatimaobäumen gewonnen. Dieselbe enthielt in %:

	Rinde	Blätter
Wasser	14,5	13,0
Gerbende Substanz [1])	27,0	6,7
Lösliche Nichtgerbstoffe	4,0	7,6
Unlösliche Stoffe	54,5	72,2

[1]) Davon ll. 21,82; traubenzuckerartige Stoffe 0,6 u. rohrzuckerartige Stoffe 0,5%.

Früher untersuchte Proben enthielten 18,1, bezw. 24,5%, das Holz des Baumes nur 3,8% Gerbstoff. Letzteres kommt danach für Gerberzwecke ebensowenig in Betracht wie die Blätter. Da der Gehalt an Nichtgerbstoffen und an zuckerartigen Stoffen verhältnismäfsig gering ist, vermag die Barbatimaorinde bei der Gerbung die für den Gerbeprozefs erforderlichen SS. nur in unbedeutenden Mengen zu bilden. Sie wird sich daher z. B. für Unterleder weniger eignen oder dann wenigstens mit stark säurebildenden Gerbmaterialien kombiniert werden müssen. Das mit Barbatimaorinde gegerbte Leder hat eine lichte Farbe mit einem rötlichen Stich, dunkelt aber bei Belichtung stark nach und nimmt eine ausgeprägt rotbraune Farbe an, doch sind ja bei anderen Gerbmaterialien, wie z. B. Quebrachoholz, ähnliche Nachteile vorhanden. Die auf Veranlassung des Vfs. von MENSING ausgeführten Gerbeverss. mit Kalbfell und Vacheleder (Grubengerbung) lieferten marktfähige Prodd. In der Praxis wird man vorteilhafter nicht die Barbatimaorinde allein, sondern in Kombination mit anderen Gerbmaterialien, z. B. Eichenlohe und Fichtenlohe, benutzen. Das Lederrendement ist als ein günstiges zu bezeichnen. Vf. kommt daher zum Schlufs, dafs die Barbatimaorinde zweifellos ein sehr beachtenswertes Gerbmaterial ist, vorausgesetzt, dafs es in genügender, gleichbleibender Menge zu mäfsigem Preise beschafft werden kann. Sie dürfte namentlich als Ersatzmaterial für Quebrachoholz in Betracht kommen. Zu erwägen wäre schliefslich noch die Anpflanzung von Barbatimaoplantagen in den deutschen Kolonien. (Collegium **1906**. 135—40. 28/4. u. 142—45. 5/5. Freiberg i/S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederindustrie.)
ROTH-Breslau.

L. Errera, *Über die Hygroskopizität als Ursache der von Elfving entdeckten*

physiologischen Fernwirkung. Durch gewisse Beobachtungen veranlaſst, hatte ELFVING (Über physiologische Fernwirkung einiger Körper, Helsingfors 1890) die Einw. verschiedener Metalle auf das Wachstum von Phycomyces nitens studiert, indem er ein Stückchen des betreffenden Metalles an einem Kork derart über der Kultur des Pilzes befestigte, daſs die Pilzfäden beim Wachsen das Metall umschlieſsen muſsten. Die Verss. wurden in einem völlig dunklen, mäſsig feuchten Raum ausgeführt, um den Heliotropismus auszuschalten. Die Wrkg. der Metalle äuſserte sich, wenn eine solche überhaupt eintrat, in einer mehr oder minder starken Anziehung der Pilzfäden. Am stärksten zeigte sich diese Wrkg. beim Eisen, weniger stark beim Zn u. Al, dagegen gar nicht beim Ag, Au, Pt, Bi, Sb, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Cu, Messing und bei Aluminiumbronzen. Weitere Verss. ergaben dann, daſs Magnetit, Hämatit u. Kaliumferrocyanid wirkungslos waren, während Siegellack, Kolophonium, Glanzpapier, Wachs, Seide, Baumwolle, Wolle, Leinewand, Ebonit, Knochen, Holz, Kautschuk, Schwefel, Kakaobutter auf die Pilzfäden eine mehr oder weniger starke Anziehung ausübten. Eine starke Anziehungskraft äuſserten auch die kräftigen Wurzeln keimender Pflänzchen.

Diese von ELFVING als physiologische Fernwrkg. bezeichnete, aber nicht aufgeklärte Wrkg. der genannten Körper hat Vf. durch die Ergebnisse zahlreicher Verss. als die Wrkg. des negativen Hydrotropismus des Phycomyces erkannt. Der Phycomyces neigt sich den Körpern zu, welche die Feuchtigkeit anziehen, u. entfernt sich von denen, welche sie entwickeln. Die wirksamsten Körper, wie rostiges Eisen, Kaolin, verd. H_2SO_4, Kampfer, k. Flächen, sind charakterisiert durch eine mäſsig starke, aber konstante Hygroskopizität. Die Anziehung der Phycomycesfäden wird dadurch bewirkt, daſs die betreffenden Körper in mäſsiger, aber konstanter Weise Wasserdampf auf der einen Seite der Pilzfäden entfernen.

In einem Anhang wird eine Arbeit von CLAUTRIAU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24.** 2612; C. **91.** II. 864) über das hygroskopische Verhalten von Kampfer u. Thymol wiedergegeben, in einem zweiten Anhang der experimentelle Beweis dafür erbracht, daſs der Phycomyces im allgemeinen die Temperatur des Brotes, auf welchem er lebt, erhöht, daſs aber in einer mit Wasserdampf nicht gesättigten Atmosphäre die durch das Verdampfen von W. erzeugte Abkühlung die Temperatur der Kultur häufig bis unter diejenige der äuſseren Luft erniedrigt. — Der Abhandlung sind 5 Tafeln mit 20 Abbildungen beigegeben. (Recueil de l'Inst. botanique **6.** 303—66. Mai. Sep. von J. W. COMMELIN.) DÜSTERBEHN.

E. Monroe Bailey, *Studien über die Banane. I.* Vf. berichtet über eine Reihe von Verss. zur Aufklärung der bei der *Reife der Banane* sich abspielenden Vorgänge. Der Umfang der Reife wurde durch Ermittlung des Verhältnisses der l. Kohlehydrate zu den unl. festgestellt. Die eine Versuchsreihe zeigt deutlich, daſs das Reifen (B. von l. Kohlehydraten und Verminderung des Gesamtkohlehydratgehalts) nur sehr langsam, wenn überhaupt vor sich geht, wenn der Gasaustausch durch einen undurchlässigen Überzug der Früchte verhindert wird. Eine zweite Versuchsreihe, bei der Bananen unter anormalen Gasverhältnissen gehalten wurden, zeigt, daſs Mangel oder vollständige Abwesenheit von O einen hemmenden Einfluſs ausübt. Enzyme konnten nicht isoliert werden. Die Umwandlungen der Kohlehydrate bei der Reife können deshalb nicht auf enzymatische Wirkungen zurückgeführt werden. (Wird fortgesetzt.) (Journ. of Biol. Chem. **1.** 355—61. März. Yale Univ. Sheffield Lab. of Physiological Chem.) ALEXANDER.

A. Birckenstock, *Über den Einfluſs des Zeitpunktes der Destillation und der Bastardierung auf die Zusammensetzung einiger ätherischer Öle.* Vf. hat den Einfluſs des Zeitpunktes der Dest. bei zwei äth. Ölen, dem *Rautenöl* u. französischen

Rosmarinöl, und die Wrkg. der Bastardierung am *Lavendel-* u. *Spiköl* verfolgt und beide ziemlich grofs gefunden.

Der Unterschied, der sich bei französischem und algerischem *Rautenöl* in der Zus. und im E. zeigt, ist nach Ansicht des Vfs. darauf zurückzuführen, dafs in Frankreich Rautenöl im Herbst, in Algier dagegen im Frühjahr oder Anfang Sommers destilliert wird; destilliert man algerische Raute, wie die französische, im Herbst, so liefert sie ein dem französischen Öl gleichendes Destillat.

Vf. hat häufig zuverlässig reine *Rosmarinöle* beobachtet, deren Vorlauf (10%) linksdrehend war, und er hat schliefslich herausgefunden, dafs derartige Öle im Frühjahr u. Sommer gewonnen worden waren; dagegen erwies sich der Vorlauf von Herbstölen als rechtsdrehend. Aus Destillationsverss. des Vfs. ergibt sich, dafs tatsächlich reine Öle vorkommen, deren Vorlauf linksdrehend ist. Was die Zus. der Rosmarinöle, die zu verschiedenen Zeiten destilliert wurden, anbetrifft, so ist es höchst wahrscheinlich, dafs sie alle eine fast gleiche, im Frühjahr wohl etwas gröfsere Menge Pinen enthalten; l-Pinen findet sich in überwiegender Menge in den Frühjahrsölen, d-Pinen herrscht dagegen in den Herbstölen vor. Spanisches Rosmarinöl der Frühjahrsernte ist weit reicher an Terpenen als das französische Öl; es zeigt die gleichen Unterschiede im Drehungsvermögen des Vorlaufes, jedoch im umgekehrten Verhältnisse.

Bezüglich des *Lavendelöls* bekennt sich Vf. zwar als Anhänger der Estertheorie, betont aber gegenüber der Forderung eines Minimalestergehaltes von 30% Linalylacetat u. der Annahme, dafs, wenn der Estergehalt niedrig u. das Öl linksdrehend ist, eine Verfälschung mit französischem Terpentinöl vorliegt, während bei einem der Inaktivität sich nähernden Drehungsvermögen eine solche mit Spiköl wahrscheinlich ist, dafs es 1. reine Lavendelöle gibt, die nur 20—30% Estergehalt aufweisen und gleichzeitig stark linksdrehend sind, und 2., dafs man häufig Öle beobachten kann mit niedrigem Ester- u. Alkoholgehalt, die optisch fast inaktiv sind, bei denen aber kein Verschnitt mit Spiköl vorliegt. Die ersten Öle stammen aus den Grenzgebieten der französischen und italienischen Alpen und werden jährlich in Mengen von etwa 5000 kg erzeugt; sie haben ein sehr feines Bukett, aber wenig „Körper“, ihre D. ist niedrig (0,878—0,882), ihre Drehung links (—8 bis —9°) und ihre Löslichkeit in schwachem A. beträchtlich. Die Öle der zweiten Kategorie stammen von Bastarden der Lavendel- mit der Spikpflanze, die von den Destillateuren als „lavandin“ oder „spigoure“ bezeichnet werden; ihre Zus. zeigt Verschiedenheit fast in demselben Verhältnisse, wie die morphologischen Charaktere der Stammpflanze sich ändern. (Mon. scient. [4] **20**. I. 352—56. Mai.) Helle.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Em. Pozzi-Escot, *Betrachtungen über den Mechanismus der Anpassung der Hefen an die schweflige Säure.* Nach G. Gimel (S. 864) äufsert sich die Anpassung in einer oxydierenden Rolle der Hefe. Dieser Schlufs ist diametral entgegengesetzt den Befunden der bisherigen Verss. des Vfs. u. erklärt sich durch eine Anzahl unrichtiger Berechnungen und experimenteller Unmöglichkeiten von seiten Gimels, die im Original angegeben sind. Der Vf. hält an seinen früheren Resultaten fest: Die Hefen verteidigen sich gegenüber der Giftwrkg. der schwefligen S. durch eine hydrogenisierende Wrkg. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1021 bis 1022. März.) Bloch.

E. Haselhoff und **G. Bredemann**, *Untersuchungen über anaerobe stickstoffsammelnde Bakterien.* Vff. haben das V. und die Verbreitung anaerob lebender

Bakterienformen, wie sie WINOGRADSKY in seinem Clostridium Pasteurianum beschreibt, die Fähigkeit dieser Formen, den freien *Stickstoff* der Luft zu binden, u. ihre morphologischen Eigenschaften studiert. In fast allen untersuchten Boden- u. Laubproben konnte das V. von N-bindenden Clostridiumformen (die Isolierungs- u. Züchtungsmethoden werden eingehend beschrieben) festgestellt werden; die anaeroben N-sammelnden Bakterien scheinen daher im Boden u. auf dem Laub (grüne und abgestorbene Blätter) der Waldbäume reichlich vertreten zu sein. Die mit Roh- und Reinkulturen durchgeführten N-Assimilationsverss. haben zum Teil recht ansehnliche N-Gewinne erkennen lassen, die denen von WINOGRADSKY durch Clostridium Pasteurianum erzielten ähnlich waren. Morphologisch verhalten sich die isolierten Arten, Clostridium α bis ε, außerordentlich ähnlich, zeigen aber andererseits sowohl untereinander als gegenüber Clostr. Pasteurianum bemerkenswerte Verschiedenheiten. Auch die bei Impfverss. in besonderen Vegetationsgefäßen auf sterilisiertem und nicht sterilisiertem Boden gewonnenen Ergebnisse (Versuchspflanze Buchweizen) deuten auf die N-bindende Kraft der beiden verwendeten Formen, Clostridium α und γ unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen hin. Vff. verwahren sich jedoch dagegen, daß die Versuchsresultate als eine Empfehlung der Bodenimpfung mit N-bindenden Bakterien aufgefaßt werden. (Landw. Jahrbb. **35**. 381—414. 19/4. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Hans Schneider, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Phenole in Verbindung mit Säuren und Gemischen mit Seifen vom chemischen und bakteriologischen Standpunkte aus.* Durch Ersatz von Kernwasserstoff im Phenolmolekül durch die SO_3H-Gruppe findet, wenn dasselbe in die o- oder m-Stellung zur OH-Gruppe tritt, eine Erhöhung der Desinfektionskraft statt. Am größten ist dieselbe in der o-Stellung. Diese schon bei der Phenol-o-sulfosäure (Aseptol) bekannte Tatsache wurde auch für die Kresole durch das Verhalten der *p-Kresol-o-sulfosäure* bestätigt. Letztere übertrifft die Phenol-o-sulfosäure an Desinfektionskraft, wie dies in gleicher Weise auch bei Kresol gegenüber Phenol der Fall ist. — Wirksame Kresylschwefelsäuren (Kresolschwefelsäureester), welche die Gruppe $O-SO_3H$ enthalten, werden auf k. Wege durch 1—2-tägiges Stehen von entsprechenden Mengen Kresol u. konz. H_2SO_4 gewonnen und sind den Sulfosäuren an Desinfektionskraft überlegen. — Den höchsten Desinfektionswert besitzt Kresol in wss. Lsg. bei Ggw. von freier Mineralsäure (HCl oder H_2SO_4). Diese Kresol-Säuregemische übertreffen das Kresol (Cresol. crud.) selbst, sowie alle Verbb. desselben erheblich an Desinfektionskraft. Bei ihrer Herst. ist darauf zu achten, daß Kresol und H_2SO_4 nicht direkt zusammengebracht werden, sondern daß letztere stets zu dem W., in dem das Kresol vorher suspendiert ist, zugesetzt wird.

Die von FEHRS vertretene Ansicht (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **37**. I. 730; C. **1905**. I. 462), daß in den Handelskresolseifen mit gleichem Kresolgehalt die Zus. des Rohkresols in Bezug auf seinen Gehalt an o-, m- und p-Kresol die Hauptursache für die verschiedene Wrkg. sei, trifft nicht immer zu. Es scheint auch dem freien Ätzkali, das vielfach in den Handelsschmierseifen vorhanden ist, eine nicht unwesentliche Rolle dabei zuzustehen, denn die Verss. zeigten, daß bei einem Zusatz von Alkalihydrat die Desinfektionskraft der Kresolseifen unter B. von weniger wirksamem Kresolalkali bedeutend herabgesetzt wird. Ferner ist die Art der Fettsäuren, aus denen die Seifen bestehen, von großem Einfluß auf die Desinfektionswrkg., denn vielfache Unterss. haben stets übereinstimmend festgestellt, daß Kresolleinölseifenmischungen bedeutend stärker desinfizierend wirken, als Kresolrübölseifen. Aus einer „neutralen" (möglichst alkalifreien) Leinölseife u. einem Rohkresol, wie beide das Deutsche Arzneibuch vorschreibt, erhält man beim Mischen im Verhältnis von 1 : 1 eine Kresolseifenmischung, die den an ein Desinfektions-

mittel zu stellenden praktischen Anforderungen entspricht. (Z. f. Hyg. 53. 116—38. 30/4. Berlin. Chem. Abtlg. Inst. f. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Max Fischer, *Rasse, Individualität und Abstammung in der Produktion von Kuhmilch.* Um über das Verhältnis der Milchbestandteile zueinander unter dem Einflusse individueller Eigenart und der Rasse Aufklärung zu erhalten, wurde die *Milch* von Tieren des Hallenser Rassenstalles u. von 10 Tieren einer Herde gleicher Rasse 2 Jahre hindurch der Menge nach ermittelt und auf Trockensubstanz, Fett, Rohproteïn und Kaseïn untersucht. Auf Grund des gewonnenen Untersuchungsmaterials erörtert Vf. die Unterschiede, die sich in der Zus. u. im Ertrag an Einzelbestandteilen bei der Milch des Höhen- u. Niederungsviehes gezeigt haben, sowie die Folgerungen, die sich vom wirtschaftlichen und züchterischen Standpunkte aus ergeben. Einzelheiten s. Original. (Landw. Jahrbb. 35. 333—79. 19/4. Halle a. S.) MACH.

G. Koestler, *Über die chemische Zusammensetzung der Molke und der Käsemasse während der eigentlichen Fabrikation des Emmentaler Käses.* Die chemische Zus. der durch Beigabe von einer bestimmten Menge älterer Milch auf den nötigen biologischen Reifungsgrad gebrachten „Kesselmilch“ wird durch Zugabe von Lab nur insoweit verändert, dafs der Gehalt an l. N-Substanzen gesteigert wird, da das Lab infolge seiner Herst. ziemlich reich an Zers.-N ist. — In den ersten Minuten der Verarbeitung des Koagulums findet in der Molke eine Abnahme an Proteïn-N und des Fettgehaltes statt, gegen Ende steigt dagegen infolge Fettabgabe der Käsemasse der Fettgehalt wieder. — Der Säuregrad (ccm $^1/_4$-n. KOH auf 100 ccm Molke) geht während der Fabrikation durchschnittlich um 0,41° zurück, die Abnahme ist äufserst regelmäfsig, am stärksten beim sog. Vorkäsen, offenbar infolge Entweichen flüchtiger organischer S. und besonders von CO_2. — Die koagulierende Kraft der durch den Labzusatz aus dem Parakaseïn austretenden Molke vermindert sich während des Vorkäsens nicht, erlischt erst beim Erreichen der eigentlichen Nachwärmetemperatur von 50—56°. — Während der Verarbeitung im Käsekessel wird die Käsemasse immer ärmer an l., resp. reicher an unl. Asche infolge Austretens der l. Salze; Phosphorsäure und Kalk bleiben beim Kaseïn im Käsebruch. Umgekehrt nimmt der Gehalt der Molke an Gesamtasche ab, die W. l. werden im Gegensatz zum unl. Teil vermehrt; Phosphorsäure und Ca wird vermindert. — Die beim Abpressen des Käses ablaufende Molke säuert relativ rasch infolge der hierfür günstigen Temperatur und aus anderen Ursachen, welche Vf. (vgl. das Original) auf Grund seiner Unterss. annehmen zu müssen glaubt. Die zahlreichen Einzelunterss. sind in Tabellen zusammengestellt, und eine ausführliche Beschreibung der analytischen Methoden ist beigegeben. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 193 bis 224. Mai. Rütti-Bern. Chem. Lab. d. Molkereischule.) DITTRICH.

Samuel Ulrich, *Über den Bakteriengehalt des Fischfleisches.* Die Zahl der Bakterien im rohen Fischfleische ist schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche. Namentlich sind 2 Gruppen vertreten: eine die Gelatine nicht verflüssigende (Coligruppe) und eine die Gelatine verflüssigende (Proteusgruppe). An Zahl und Wachstum herrschen die Colibakterien vor. Ein frisch gekaufter und auf gewöhnliche Weise zubereiteter Fisch ist nicht steril. Das Fischfleisch ist ein günstiger Nährboden für Mikroorganismen. Ihre Vermehrung kann namentlich bei höherer Temperatur eine enorme werden. Auch im gekochten Fleische herrschen die Coli- und Proteusarten vor, doch stehen letztere hier an Zahl und Wachstum noch weit

hinter den Colibakterien zurück. Nach Fütterung von Tieren konnte kein deutlicher Unterschied in der Virulenz des rohen und gekochten Fischfleisches konstatiert werden; nach subkutaner Injektion gingen mit Brühe von gekochtem Fisch infizierte Mäuse, Ratten, Meerschweinchen rascher zu Grunde, als solche, welche mit wss. Aufguſs von rohem Fisch infiziert waren.

Wurde der Bac. paratyphi in gekochtes Fischfleisch gebracht, so entwickelte er sich üppig. Tierverss. ergaben keinen deutlichen Unterschied in der Virulenz des mit B. paratyphi infizierten und des nicht infizierten Fischfleisches. Auch Proteus vermehrte sich rasch in gekochtem Fleisch und bedingte früh eintretende Fäulniserscheinungen. Man sollte Fischfleisch im Sommer nicht später als 24 Stdn. nach dem Kochen genieſsen. (Z. f. Hyg. **53**. 176—93. 30/4. Zürich. Bakter. Abteil. Hyg. Inst. d. Univ. PROSKAUER.

E. Haselhoff u. **G. Bredemann**, *Untersuchungen über Konservenverderber.* Vff. haben sich mit der Erscheinung der sogen. *Bombage* der Konservenbüchsen näher beschäftigt. In dem Inhalt aller untersuchten, mehr oder weniger aufgetriebenen Büchsen wurde Ggw. von Bakterien nachgewiesen, bei Irish stew und Kohlrabi wurden auſserdem noch Pilze und in Ravensberger Delikateſswürstchen noch eine Hefe gefunden. Nähere Unterss. mit Kasseler Weckewerk, einem aus Wurst und Brot bestehenden Spezialgericht, u. mit Wachsschnittbohnen führten zur Isolierung dreier Arten, Bacillus asterosporus α, Bac. dilaboides und Bac. clostridioides, deren Verhalten und wichtigsten Merkmale nach der von A. MEYER verfolgten Methode festgestellt wurden.

Bei hieran sich anschlieſsenden Impfverss. wurde bei Strünkchen und Schnittbohnenkonserven durch Bac. clostridioides starke Aufblähung der Büchsen, bei Bohnen u. Spargeln, die bei 28° gehalten wurden, eine weniger starke Auftreibung beobachtet, die sich durch eine Nachimpfung mit Clostridium α erheblich, durch eine solche mit Bac. clostridioides nicht bemerkbar verstärken lieſs. Aus der chemischen Unters. der geimpften und ungeimpften Konserven läſst sich, obwohl der Inhalt der dem Groſsbetriebe entnommenen Büchsen nicht ganz gleichartig war, folgendes erkennen: Bei den nachgeimpften Büchsen wurde gegenüber den ungeimpften eine stark saure Rk. festgestellt; die Zunahme an S. dürfte daher als Merkmal der stattgehabten Zers. anzusehen sein. Hierbei, wie überhaupt bei der Umwandlung der Konservensubstanz scheinen vornehmlich das Fett u. die Stärke, sowie der Rohrzucker angegriffen und letztere beiden Verbb. in Invertzucker übergeführt zu werden. Die N-Verbb. werden bei der Zers. weniger in Mitleidenschaft gezogen; bemerkenswert ist die Zunahme an NH_3- und Albumosen-N. Aus den Impfverss. folgt, daſs die sogenannte Bombage eine Folge der durch Bakterienarbeit verursachten Zers. der konservierten Substanz ist. Die diese Wrkg. hervorrufenden Bakterien sind zweifellos sehr zahlreich und, wie anzunehmen ist, auf den Pflanzen und im Erdboden sehr verbreitet. Ein wirklicher Schutz gegen das Auftreten der Erscheinung kann nur von einer Vervollkommnung der Sterilisationseinrichtungen erwartet werden. (Landw. Jahrbb. **35**. 415—44. 19/4. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

A. Devarda, *Die Görzer Prünellenindustrie mit besonderer Rücksichtnahme auf das „Schwefeln" des Obstes.* Zur Unterstützung der hauptsächlich als Hausindustrie getriebenen Herst. getrockneter Prünellen stellte Vf. eine Reihe von Unterss. an, welche zu folgenden Ergebnissen führten: Es darf nur tadelloses Obst verwendet werden, sonst leidet die Haltbarkeit u. Güte. Ein mäſsiges Schwefeln ($^1/_4$—$^1/_2$ Stde.) ist der Güte der Ware zuträglich, weil dadurch einmal das Aussehen verbessert u. andererseits das Fruchtfleisch gelockert wird, so daſs dadurch die nachherige Trock-

nung an der Sonne viel rascher erfolgt, als wenn nicht geschwefelt wurde. Von der schwefligen S. geht beim Trocknen ein großer Teil wieder weg, eine geringe Menge wird in H_2SO_4 umgewandelt, und nur ein kleiner Teil (6—35 mg auf 100 g Substanz) bleibt organisch gebunden. Bei Regenwetter ist ein mehrmaliges Schwefeln gestattet, jedoch muſs dann gute Lüftung des Obstes erfolgen, damit die anhaftende SO_2 möglichst rasch wieder fortgehen kann. Bezüglich der organisch gebundenen SO_2 kommen FARNSTEINER (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. 5. 1124; C. **1903**. I. 94), FRESENIUS u. GRÜNHUT (Z. f. anal. Ch. **42**. 33—41; C. **1903**. I. 350), KERP (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. 6. 666—68; C. **1903**. I. 601 u. Arbb. Kais. Ges.-A. **21**. 121. 225 u. 372—76; C. **1904**. II. 56—59) u. H. SCHMIDT (Arbb. Kais. Ges.-A. **21**. 226—84; C. **1904**. II. 59) zu dem Resultat, daſs dieselbe an Glucose gebunden sein muſs; diese Verbindung zerfällt in einem wässerigen Auszug infolge hydrolytischer Spaltung. Eine genaue Best. der freien u. der gebundenen SO_2 auf jodometrischem Wege ist aber zur Zeit noch nicht möglich, da die Methode mit verschiedenen Fehlern behaftet ist. Bei der Verseifung der organisch gebundenen SO_2 entstehen Verluste; dieselbe muſs mit n. NaOH (aus reinstem Ätznatron) in 15 Min. erfolgen. Die Hauptfehlerquellen für die SO_2-Best. sind die jodbindenden Substanzen, welche auch von FARNSTEINER in Früchten u. s. w. bemerkt wurden. Wenn man jedoch immer möglichst unter denselben Bedingungen arbeitet, dann lassen sich gut vergleichbare Resultate erhalten. Für die Marktkontrolle genügt das jodometrische Verf., besonders der raschen Ausführbarkeit wegen.

In Bezug auf das chemische Verhalten der in den Prünellen vorhandenen SO_2 in wss. Auszügen und in den Früchten selbst wendet sich Vf. gegen die Arbeiten SCHMIDTs und weist nach, daſs die von ihm über die Bindungsform der SO_2 in geschwefeltem Obst angestellten Unterss. nicht einwandsfrei anzunehmen sind, und daſs seine diesbezüglichen Schluſsfolgerungen entweder nicht ganz zutreffend oder durch seine Verss. nicht genügend bewiesen sind. Nach KERP und SCHMIDT soll die SO_2 an Glucose gebunden sein; ein direkter Beweis, daſs diese Verbb. mit der glucoseschwefligen S. identisch seien, ist aber nicht erbracht worden. In frisch geschwefelten Zwetschen ist SO_2 nur in freiem Zustande vorhanden und geht erst, wenn das Fruchtfleisch durch Trocknen eine gewisse Konzentration erreicht, also eine gewisse Menge W. verloren hat, in eine gebundene Form über; sind dagegen die Prünellen gut getrocknet, ist also das W. gröſstenteils gebunden, so ist die SO_2-Bindung sehr gering. Ein Teil der im Fruchtfleisch vorhandenen SO_2 ist an mit Wasserdampf flüchtige Stoffe gebunden, denn man erhält bei der Dest. mit oder ohne Mineralsäuren immer noch im Destillat kleine Mengen SO_2.

In einem wss. Auszuge können die SO_2-Verbb. nur bestehen, wenn der Extraktgehalt (Zucker- u. Säuregehalt) der Lsg. eine bestimmte Konzentration besitzt; ihr Zerfall hängt von dem Verdünnungsgrad des Auszuges ab u. steigt mit letzterem. — Auszüge mit H_2SO_4-haltigem W. gaben zwar die gleiche Menge an Gesamt-SO_2 wie wss. Auszüge, aber niedrigere Mengen freier SO_2, offenbar zerfallen die organischen SO_2-Verbb. dann viel langsamer. Durch starke Verdünnung lassen sich bei niedrigem Extraktgehalt sowohl in wss., wie in schwefelsaurer Lsg. die sämtlichen SO_2-Verbb. spalten, der Zerfall wird aber verzögert durch verschiedene Stoffe, wie Zucker und organische S. — Durch Entfernung der freien SO_2 aus den wss. Auszügen durch Jodlsg. gelingt es nicht, eine vollständige Spaltung der SO_2-Verbb. zu erzielen. Erwärmen des wss. Auszuges ändert den Gleichgewichtszustand nicht, erst durch Kochen findet ein rascher, jedoch ebenfalls nicht vollständiger Zerfall der SO_2-Verbb. statt. Bei wss. Auszügen findet gleichzeitig ein Verlust an SO_2 infolge Oxydation durch Luftsauerstoff statt. Erhitzt man aber die Prünellen oder die wss. Auszüge auf 100°, so erlangen die organischen SO_2-Verbb. eine gröſsere

Beständigkeit sowohl gegen eine weitgehende Verdünnung mit W., als auch gegen Oxydationsmittel.

Um auf Grund dieser Unterss. über die Form der in den Prünellen vorkommenden SO_2 klar zu werden, macht Vf. einen Auszug statt mit W. mit wss. SO_2, deren Konzentration so bemessen war, dafs im Auszuge die zugesetzte freie SO_2 zu der Gesamt-SO_2 der Prünellen in demselben Verhältnis steht, wie die Gleichgewichtszahl eines wss. Auszuges, d. h. wie das Verhältnis von abgespaltener zu noch gebundener SO_2, und findet, dafs im Fruchtfleisch n. getrockneter Früchte die SO_2 fast vollständig organisch gebunden ist, u. dafs nur sehr geringe Mengen davon immer als freie S. vorhanden sind. Bei der Zubereitung der Prünellen zu Kompott oder beim Kochen mit W., besonders wenn sie vorher einige Stunden in W. eingeweicht waren, um die organischen SO_2-Verbb. in Lsg. zu bringen, entweicht die SO_2 fast vollständig, so dafs nur Spuren in den Organismus kommen.

Zum Schlufs gibt Vf. eingehende Vorschriften über Unters. u. Beurteilung der Prünellen. Die Best. des Wassergehaltes erfolgt durch 12-stündiges Trocknen von 20 g fein geschnittenen Prünellen im Wassertrockenschrank. Gut getrocknete Prünellen sollen 25 bis höchstens 31% W. enthalten. — Der Zucker ist in einem wss. Auszug nach Meissl als Invertzucker zu bestimmen; er betrage 43—44%. — Zur Ermittlung der Gesamtsäure werden 20 g fein zerschnittene Prünellen mit W. ausgekocht und mit $^1/_4$-n. NaOH titriert; der Säuregehalt schwankt zwischen 2,5—4%. — Zur Best. der schwefligen S. eignet sich zur Zeit am besten die Dest.-Methode: 50 g fein zerschnittene Prünellen werden mit 500 ccm W. u. 5 ccm sirupdicker Phosphorsäure im CO_2-Strom destilliert und das Destillat in Jodlsg. aufgefangen; die so gebildete H_2SO_4 wird als $BaSO_4$ bestimmt. Der SO_2-Gehalt beträgt bei n. behandelten Früchten höchstens 35 mg auf 100 g Substanz, bei mehrfach geschwefeltem Obst 60—70 mg.

Für die Marktkontrolle empfiehlt sich folgende Methode: 40 g fein gewiegtes Obst werden im 500 ccm-Kolben mit ausgekochtem W. ausgezogen; vom Filtrat werden 50—100 ccm zu 50 ccm n. NaOH (aus reinstem NaOH) gegeben und dreimal umgeschüttelt; nach 15 Min. werden 20 ccm verd. H_2SO_4 und 2 ccm Stärkelsg. zugegeben und mit $^1/_{100}$-n. Jodlsg. titriert, bis die Blaufärbung $^1/_4$ Minute anhält. Gute Prünellen geben so höchstens 18 mg SO_2 auf 100 g, ein höherer Gehalt macht die Ware verdächtig. — Zur Best. der flüchtigen Verbb. der SO_2 werden 40 g Prünellen fein gewiegt wie oben ohne Phosphorsäurezusatz destilliert, das Destillat wird in einem 250 ccm-Kolben aufgefangen, zur Marke aufgefüllt und erst nach 24 Stdn. auf organisch gebundene SO_2 untersucht; gewöhnlich sind 2 bis höchstens 13 mg SO_2 vorhanden, bei verdorbener u. wieder geschwefelter Ware mehr. — Der H_2SO_4-Gehalt wird in dem über einer Spiritusflamme eingeäschertem Obst bestimmt; er gibt den sicheren Beweis, dafs Schwefelung stattgefunden hatte.

Aus den Unterss. des Vfs. geht hervor, dafs ein mäfsiges Schwefeln der Prünellen nicht zu umgehen ist, ohne diese Industrie vollständig umgestalten zu müssen; Verss., das Schwefeln wie in der amerikanischen Dörrobstindustrie durch Salzlsgg. zu ersetzen, gaben keine guten Resultate. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. 9. 485—639. April. Görz. Landw.-chem. Vers.-Stat.) Dittrich.

Agrikulturchemie.

Hollrung, *Einige Bemerkungen über das Wachstum der Zuckerrüben während des Jahres 1905.* Vf. erörtert den Witterungsverlauf des Jahres 1905 in seiner Beziehung zum *Rübenbau* und die bekannt gewordenen Krankheiten der *Zuckerrübe*. Im Anschlufs hieran wird über die mechanische und chemische Zus. einiger für

Rübenbau dienender *Böden*, auf denen Wachstumsstörungen beobachtet wurden, berichtet. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 446—51.) MACH.

Anton Kausek, *Die Kopfdüngung der Rübe mit Jauche*. Vf. macht auf die vorteilhafte Verwendung der Jauche als Kopfdüngung bei *Zuckerrüben* aufmerksam und berichtet über Feldverss., bei denen eine zweimalige Kopfdüngung mit Jauche im Vergleich zu einer die gleiche N-Menge enthaltenden Kopfdüngung mit Chilesalpeter sowohl einen Mehrertrag, als eine Erhöhung des Zuckergehaltes der Rübe herbeigeführt hat. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 339—51. April. Měšic.) MACH.

Alessandro Pasqualini und **Antonio Sintoni**, *Kulturversuche aus dem Jahre 1903—1904*. Bezüglich des Getreides fanden Vff. bei 2 Verss., dafs es sich im allgemeinen gleich bleibt, ob man zum Düngen Knochen- oder Mineralphosphat nimmt. Eine direkte Anwendung von basischem Phosphat ist nicht rätlich. Für Hanf ist wohl eine Düngung mit Salpeter- und Ammoniakstickstoff der mit organischem Stickstoff vorzuziehen. Bei der Kultur von Zuckerrüben gibt der Salpeterstickstoff bessere Ergebnisse als der Ammoniakstickstoff. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 799 bis 819. Forlì. Kgl. landw. Station.) ROTH-Breslau.

Vittorio Peglion, *Ein Versuch mit den Azotophagen von Moore*. Vf. fand im allgemeinen die Ergebnisse der Unterss. von MOORE bezüglich des Impfens der Böden mit Azotophagen bestätigt. Gefäfs- und Feldverss. mit Lupinella (Onobrychis sativa) und Trifolium ladino (Trifolium repens) ergaben charakteristische deutliche Unterschiede in der Entw. der Pflanzen, die nach dem Impfen weit höher wurden und zahlreiche voluminöse Wurzeltuberkeln zeigten. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 769—84. [Juli 1905.] Ferrara.) ROTH-Breslau.

E. Haselhoff u. **F. Mach**, *Über die Zersetzung der Futtermittel durch Schimmelpilze*. Proben eines gewöhnlichen *Reismehls*, die ohne, bezw. mit Wasserzusatz im Zimmer und in einer gedeckten offenen Halle aufbewahrt wurden, zeigten nach 4-monatlicher Lagerung einen Verlust an organischer Substanz, welcher zunahm, je leichter die Feuchtigkeit Zutritt hatte, und in den angefeuchteten Proben erheblich gröfser war als in den nicht angefeuchteten. Der Verlust trifft nur das Fett. Das unverdauliche Proteïn nahm in den angefeuchteten Proben, der Gehalt an freien Fettsäuren in den nicht angefeuchteten Proben zu, im Verhältnis hierzu in den angefeuchteten Proben wieder ab; offenbar hat auch hier zunächst eine Zunahme stattgefunden, bis diese Verbb. ebenfalls den Schimmelpilzen, die sich besonders in den angefeuchteten Proben stark vermehrt hatten, zum Opfer gefallen sind.

Impfverss., bei denen sterilisierte, mit 5—50% W. versetzte Reismehlproben mit 2 aus dem Reismehl isolierten Schimmelpilzen, Aspergillus oryzae und Penicillium glaucum, geimpft und bei der Aspergillusreihe nach 2 und 4, bei der Penicilliumreihe nach 3 und 7 Monaten untersucht wurden, haben folgendes ergeben: In den steril gehaltenen und in den nicht mit W. versetzten Proben trat keine, in allen anderen eine Fettabnahme ein, die bei einem gewissen Gehalt an W. ihr Maximum erreichte und auch bei stärkerem Wasserzusatz nicht mehr wesentlich stieg; diese Abnahme betrug im Mittel 85—86% des ursprünglichen Fettes. Mit der Fettabnahme ging eine solche der freien Fettsäuren parallel. Ähnlich verhielten sich auch die Pentosane und die sonstigen N-freien Extraktstoffe. Bemerkenswert ist, dafs bei der Aspergillusreihe in den mit 10% W. und mehr versetzten Proben nach 4 Monaten eine sich durch NH_3-Geruch kenntlich machende erhebliche Abnahme des N-Gehaltes eintrat, obwohl Fremdinfektion nicht nachzuweisen war; bei Penicillium war ein derartiger N-Verlust nicht bemerkbar. Der Gehalt an nicht

verdaulichem Proteïn erfuhr durch die Sterilisation eine Zunahme, nahm jedoch während des Vers. wieder ab.

Die auffallende Übereinstimmung der in Verlust geratenen Fettmenge mit dem mittleren Verdaulichkeitskoeffizienten des Reismehlfettes veranlaſste Verss. über die Einw. von Aspergillus oryzae auf das Fett verschiedener anderer Futtermittel. Auch hier entsprach die in Verlust gebrachte Fettmenge, mit Ausnahme des Fettes von Hafer- und Roggenstroh, der mittleren Verdaulichkeit des betreffenden Fettes. Weitere Verss., durch geeignet geleitete Verschimmelung der Futtermittel zu einer wenigstens annähernden *Bestimmung der Verdaulichkeit des Fettes* unter Benutzung von Futtermitteln zu gelangen, deren Verdaulichkeit durch die Versuchsstation Möckern bestimmt war, führten indessen zum Teil zu keiner guten Übereinstimmung, wenn auch die Abweichungen nicht derartig sind, daſs nicht noch ein besserer Erfolg erwartet werden könnte. (Landw. Jahrbb. **35**. 445—65. 19/4. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Giuseppe Montini, *Fütterungsversuche mit Blutmelasse.* Bei diesen Verss. mit etwa 1-jährigen Kälbern, Milchkühen, Pferden, Schweinen u. Schafen traten keine Gesundheitsstörungen ein, vielmehr zeigte sich manchmal ein besseres Allgemeinbefinden. Am geeignetsten war die Verfütterung von Blut im Winter; in den anderen Jahreszeiten erforderte die Angewöhnung an die neue Ernährung längere Zeit. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 785—98.) ROTH-Breslau.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. H. L. Vogt, *Physikalisch-chemische Gesetze der Kristallisationsfolge in Eruptivgesteinen.* Vf. beabsichtigt, seine physikalisch-chemischen Anschauungen, soweit dieselben den Petrographen angehen, in mehreren Artikeln zu veröffentlichen. Im vorliegenden Heft werden zunächst einige der wichtigsten für die Kristallisation aus Lsgg. geltenden Gesetze beleuchtet, dann wird zur Anwendung dieser Gesetze auf Silikatschmelzlösungen (Silikatschmelzen und Eruptivmagmen) übergegangen, schlieſslich finden die Bildungsbedingungen der Feldspäte eine eingehende Würdigung. Auf Einzelheiten kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden, bezüglich der allgemeinen Anschauungen des Vfs. sei auf Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1904**. 49—50; C. **1904**. I. 1632 verwiesen. (TSCHERMAKs Mitt. **24**. 437—542. Kristiania.) ETZOLD.

G. Klemm, *Bericht über Untersuchungen an den sogenannten „Gneiſsen" und den metamorphen Schiefergesteinen der Tessiner Alpen. III.* Im Anschluſs an seine fruheren Unterss. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. 442—53; C. **1905**. I. 1666) betont Vf. erneut die protoklastische Natur der Granite seines Gebietes und beschreibt Profile, aus denen im Verein mit Analysen der Zusammenhang der Tessiner und Gotthardgranite hervorgeht. Am Schlusse werden nach Süden hin auftretende Kontaktgesteine kurz beschrieben. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 420—31. [26/4.*].) ETZOLD.

E. Ludwig, **Th. Panzer** u. **E. Zdarek**, *Chemisch-physikalische Untersuchung des alkalisch-muriatischen Säuerlings der Vitaquelle zu Sulz bei Güssing in Ungarn*, und **Heinrich Mache**, *Bericht über die Untersuchung der Vitaquelle auf Radioaktivität.* Die Quellen zu Sulz sind schon früher von MITTERMAYER (1825) u. von R. GODEFFROY (1884) untersucht worden. Die Vitaquelle hat eine Temperatur von 11,6° (Luft 27,2°); sie enthält in 10000 g W.:

K_2SO_4	KCl	NaCl	NaBr	NaJ	$NaNO_3$	$Na_2B_4O_7$	Na_2PO_4
0,279	0,404	9,484	0,03	0,001	0,011	0,004	0,002 g
Na_2CO_3	Li_2CO_3	$(NH_4)_2CO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$
11,420	0,005	0,120	5,564	0,016	2,368	0,034	0,058 g
Al_2O_3	SiO_2	CO_2 halbgeb.	CO_2 frei	Organ. C	Summe der festen Stoffe		
0,006	0,461	8,547	22,820	0,056	30,367 g.		

Vff. geben die Carbonate noch in Dicarbonate umgerechnet an, ferner die Grammionen der Bestandteile im l, und die Äquivalent-$^0/_0$ der Bestandteile nach C. v. Than. — D^0_0. des W. 1,004 509; E. —0,22°, woraus sich die Grammmol. u. -ionen pro 1 Mineralwasser = 0,120 ergeben. Der osmotische Druck entspricht 2,69 Atmosphären, die elektrische Leitfähigkeit wurde ebenfalls bestimmt. — Im W. fanden sich noch Cs, Rb, TiO_2. — Die Radioaktivität wurde mittels des Zirkulationsverf. festgestellt. Bei einer Temperatur der Quelle von 11,5° ergab sich für den 7. Novbr. 1905 der Gehalt an Emanation in 1 l Gas 1000 i = 5,09, in 1 l W. = 1,91. Es ist nicht ausgeschlossen, daſs in der Quelle auch noch andere Emanationen vorhanden sind, die wegen ihrer Kurzlebigkeit hier nicht nachgewiesen werden konnten. (Wien. klin. Wchschr. **19**. 474—77. 19/4. 1906. [27/11. 1905.] Wien.) Proskauer.

A. Lacroix, *Die Auswurfsprodukte des Vesuvs.* Die durch Regen bereits konglomeratartig gewordenen frischen Auswurfsprodd. des Vesuvs bestehen zum gröſsten Teil aus älterem Material, zum geringeren aus eben erst verfestigten. Ersteres gelangte durch den Einsturz des Kegels in den Eruptionsschlund, wurde dann wieder herausgeworfen und besteht aus Leukotephriten früherer Ströme, stark kristallinen, einst in Gängen erstarrten Prodd. und aus metamorphen Kalken. Alle Auswurfsblöcke sind mit Alkalisalzen (Chlorüren und Sulfaten) imprägniert und durch dieselben entweder nicht verändert, wenn sie aus Tiefen kamen, in denen der Wasserdampf nicht kondensiert werden konnte, oder rot und braun gefärbt und mit Hämatitkristallen erfüllt, wenn sie aus der Nähe der Oberfläche stammen. Besonderes Interesse verdienen Blöcke, in denen nach geschehener Verfestigung drusige Silikate bei hoher Temperatur entstanden sind, wie solche schon von Scacchi nach den Eruptionen 1822 und 1872 beschrieben worden sind. Es haben sich so angesiedelt: Hornblende, verschiedene Pyroxene, Biotit, Mikrosommit, Leucit, Sanidin, Apatit, Sphärohämatit, Magnetit, Breislakit (?), Marialith etc. Vf. weist darauf hin, daſs ganz analoge Erscheinungen sich an den Konglomeraten des Mont Dore zeigen, und daſs der jüngste Ausbruch des Vesuvs die beim Mont Pelée gewonnene Erfahrung bestätigt, daſs nämlich die dynamischen Äuſserungen einer Eruption vom physikalischen Zustand des Magmas (Fl. oder mehr oder minder vorgeschrittene Verfestigung) im Moment des Paroxysmus abhängen, nicht von dessen chemischer Beschaffenheit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1020—22. [7/5.*].) Hazard.

Analytische Chemie.

S. F. Acree, *Eine neue Form des Kaliapparates.* Nach dem Vf. absorbiert der nebenstehende App. (Fig. 61) CO_2 so gut und rasch, als nur immer Substanzen sicher und vollständig verbrannt werden können. Die Kugeln *B* und *D* sind, wie im Soxhletapp., verbunden u. mit Glaswolle gefüllt; auch auſserhalb dieser, in *C*, befindet sich Glaswolle; 4 Ansätze *E* halten diese fest. Die von der Glaswolle abtropfende Fl. sammelt sich in *F* an; bei *A* ist ein Calciumchloridrohr angefügt

Der App. wiegt, wenn gefüllt, 60—65 g; er ist einfach und nicht leicht zerbrechlich. (Amer. Chem. J. **35**. 309—11. April. 1/1. JOHNS HOPKINS Univ.) BLOCH.

S. F. Acree, *Apparat zur schnellen Fällung bei Elektroanalysen.* (Fig. 62.) *K* ist eine runde Platingazeelektrode mit 2,5 Zoll Durchmesser. Der äufsere Ring davon steht mit dem Arm *G* in Verb., der innere hält die Gaze fest; beide Ringe können durch einen Platindraht oder durch Gold zusammengehalten werden. *F* ist ein Glasstab. *K* wird $^1/_2$ Zoll vom Boden des Becherglases *H* weggehalten u. trägt auf dem äufseren Ring den Glascylinder *J* von gleichem Durchmesser; der obere Rand von *J* ist wenigstens $^1/_4$ Zoll unter der Oberfläche der zu elektrolysierenden Fl. Die rotierende propellerähnliche Elektrode *J* ist aus Platin und durch den Platindraht *E* im Glasrohr *C* eingeschmolzen, das im Glasrohr *B* mittels *A* rotiert. Durch Platindraht *E* erfolgt Zuführung des Stromes zu dieser Elektrode. Nach der gewünschten Stromstärke u. Spannung richtet sich der Abstand von *K* und *J*. Becherglas *H* kann, statt auf dem Stativ zu stehen, auch am Glasstab *f* festgehalten werden. — Der Hauptvorzug dieses App. ist, dafs durch die Rotation von *J* sämtliche Fl. zur Gaze *K* dirigiert wird. — Zu beziehen von EIMER und AMEND. (Amer. Chem. J. **35**. 313—16. April. [1/1.] JOHNS HOPKINS Univ.) BLOCH.

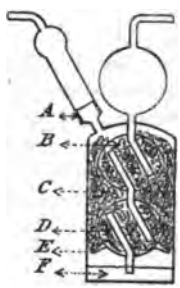


Fig. 61.

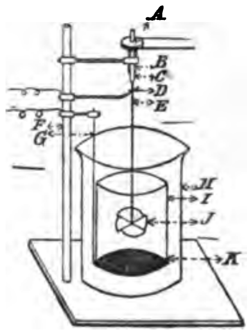


Fig. 62.

P. Gordan, *Versuche mit dem von Röhrig abgeändertem Gottlieb-Roese-Apparat.* Vf. untersuchte eine grofse Zahl Proben *Sahne*, *Voll-* u. *Magermilch* mit dem von RÖHRIG abgeänderten GOTTLIEB-ROESEschen App. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **9**. 531—38; C. **1905**. I. 1734) und gleichzeitig nach dem GERBERschen Verf. Die Resultate stimmen sehr gut überein, und die Ausführbarkeit der Methode ist eine rasche und bequeme. Wird das Verhältnis von Ä. zu PAe. geändert, um dadurch nach der Annahme THOMSENS (Landw. Ver.-Stat. **82**. 387; C. **1905**. II. 654) ein von den geringen Mengen Nichtfett wenigstens annähernd freies Fett zu erhalten, so bekommt man nur dann gute Resultate, wenn mindestens 15 ccm Ä. auf 35 ccm PAe. zur Anwendung gelangen. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 224—27. Mai. PRAUST-Danzig.) DITTRICH.

Hermann Gardner, *Eine Flasche zum Ausfällen des Morphins.* Vf. empfiehlt zum Ausfällen des Morphins bei der Wertbest. des Opiums ein Glasgefäfs von der Form eines kurzen, weiten Probierröhrchens, das mit einem Glasfufs versehen ist und mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen werden kann, über den der von da ab noch zurückgebogene Rand des Gefäfses beträchtlich hinausragt. Die Basis des Stöpsels ist nach innen zu einem Kreiskegel mit einer Weite von 140° ausgebogen, um das Abtropfen der Fl. zu erleichtern. (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 548. 12/5. Greenwich. MILLER Hosp.) LEIMBACH.

V. Hassreidter, *Von welchen Gesichtspunkten sind geröstete Blenden hinsichtlich ihres Entschwefelungsgrades zu beurteilen?* (Vgl. S. 964.) Die Gleichung:

$$a - b = d + e$$

entspricht den tatsächlichen Verhältnissen um so weniger, je höher der Gehalt an Pb und Mg steigt, weil nicht alles Pb etc. in Sulfat übergeht. Zur Ermittlung des „schädlichen", bezw. „noch austreibbaren" Schwefels einer abgerösteten Blende bleibt die Wahl zwischen der Extraktionsmethode (mit Ammoniumacetat oder HCl) und der direkten Best. des Zinksulfat-S u. Sulfid-S. Der „nutzbare" S einer Rohblende von bekannter Zus. ist nicht genau zu ermitteln. (Z. f. angew. Ch. **19**. 522 bis 523. 23/3. [2/2.] Trooz.) BLOCH.

L. Aronstein, *Über eine Methode zum Anzeigen kleiner Mengen weifsen Phosphors neben grofsen Mengen Phosphorsesquisulfür.* H_2, durch $KMnO_4$-Lsg. u. H_2SO_4 oder CO_2, durch W. und H_2SO_4 gewaschen und getrocknet, läfst man in einem T-Rohr mit trockner Luft zusammentreffen und leitet das Gasgemisch über das auf Ggw. von weifsem Phosphor zu untersuchende Phosphorsesquisulfür. Ist weifser Phosphor anwesend, so beobachtet man unter dem Einflufs des mit wenig Luft beladenen Gasstromes Phosphoreszenz, die verschwindet, sobald man mehr Luft einbläst, und wieder erscheint, wenn der Gehalt des Gases an Luft geringer wird. Reines Phosphorsesquisulfür zeigt analoge Erscheinungen erst bei einer Temperatur von über 80°. Die Rk. gelingt noch mit 0,2°/₀ weifsem Phosphor, wenn seine absol. Menge nicht unter 0,04 mg herabsinkt. Wird die Unters. an Material vorgenommen, das durch Terpentinöl, A. oder andere flüchtige Substanzen verunreinigt ist, so kommt die Rk. erst nach mehrere Minuten langem Durchleiten des Gasstromes zu Stande. Bemerkenswert ist, dafs die Phosphoreszenzerscheinung auch noch nach 8 und mehr Tagen an dem ohne weitere Vorsicht aufbewahrten Material zu beobachten ist. (Chemisch Weekblad **3**. 283—87. 5/5. [28/4.] Delft. Chem. Lab. der techn. Hoogeschool.) LEIMBACH.

H. Wefers Bettink und **W. P. H. Van den Driessen Mareeuw**, *Das Aufsuchen von Chloralhydrat in Leichenteilen.* Im Wasserdampfdestillat von Leichenteilen wurde die Isonitrilrk. erhalten, bei Erwärmung auf 50° mit NaOH u. Resorcin eine Rotfärbung, beides Rkk. auf Chlf. oder Chloralhydrat. Da bei der Fortsetzung der Wasserdampfdest. nach Alkalischmachen der Leichenteile die Isonitrilrk. in stärkerem Mafse als bei der Dest. der angesäuerten M. auftrat, war zu schliefsen, dafs Chloralhydrat vorlag, das durch Alkali in das leichter flüchtige $CHCl_3$ und Ameisensäure gespalten wurde. Um das Chloralhydrat aus den Leichenteilen zu isolieren, erwärmte man 125 g mit 250 ccm 95°/₀ig. A. während 2 Stunden auf 70°, kolierte ab und wiederholte dasselbe zweimal mit 70°/₀ig. A. Nach 24 Stunden filtrierte man alle Lsgg., dampfte den A. bei 25—30° im Vakuum ab, filtrierte wieder, machte mit NH_4OH schwach alkal. und schüttelte mit Ä. aus. Der hellbraun gefärbte, kristalline Rückstand der äth. Lsg. war Chloralhydrat.

Zur quantitativen Best. des Chloralhydrats ist von KIPPENBERGER eine Methode angegeben, die das Chloralhydrat als solches durch Wasserdampfdest. aus den Leichenteilen auszutreiben anrät, infolge der Schwerflüchtigkeit des Chloralhydrats aber zu wechselnden Werten führt. Denselben Fehler hat auch die Methode von ARGANCHELSKY, bei der aufserdem nicht beachtet wird, dafs beim Aufspalten des Chloralhydrats neben der quantitativ bestimmbaren Ameisensäure auch CO entstehen kann, das der Best. entgeht. Vff. selbst haben folgenden Weg eingeschlagen: Eine gewogene Menge des zerkleinerten Untersuchungsobjekts wird mit dem doppelten Volumen 70°/₀ig. A. eine Stunde auf 50—60° erwärmt, in der Kälte

ausgepreſst und dann noch zweimal mit 50%ig. A. ebenso behandelt. Nach vollkommener Abkühlung werden die Fll. filtriert, mit HNO_3 angesäuert und mit möglichst wenig $AgNO_3$ zum Ausfällen der Chloride versetzt. Der Überschuſs von $AgNO_3$ wird durch Schütteln mit MgO entfernt und der dabei entstehende Nd. mit 60%ig. A. ausgewaschen. Die alkoh. Fll. werden jetzt 5 Stdn. lang mit Cl-freiem KOH gekocht und nach dem Abkühlen zur Best. der durch die Zers. des Chloralhydrats freigewordenen Cl als AgCl mit HNO_3 angesäuert u. mit $AgNO_3$ ausgefällt. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 487—94. 12/5. [April.] Utrecht. Pharm.-toxik. Lab.)

LEIMBACH.

E. Riegler, *Neuere Reaktionen auf Acetessigsäure.* Der vom Vf. (Münch. med. Wchschr. **50**. Nr. 16) angegebene Nachweis der Acetessigsäure beruht darauf, daſs bei Ggw. der letzteren im Harn eine diesem zugesetzte Jodsäurelsg. das mit hinzugefügte Chlf. farblos läſst, während es in Harnen ohne Acetessigsäure rot gefärbt wird; das von den Harnbestandteilen freigemachte Jod wird nämlich von der Acetessigsäure gebunden. LINDEMANN (Münch. med. Wchschr. **52**. Nr. 29) verwendet statt Jodsäure die LUGOLsche Jodlsg., eine Abänderung, die Vf. billigt. Sehr verd. Harne werden in folgender Weise untersucht. Man versetzt 1—2 ccm n. Harn mit 2 ccm 10%iger Jodsäurelsg. und 3 ccm Chlf. und schüttelt; dadurch wird das Chlf. violett. Nun fügt man zu dieser Mischung 10 ccm von dem zu untersuchenden Harn und schüttelt wieder. Ist Acetessigsäure vorhanden, so wird das Chlf. wieder farblos. — Die ARNOLDsche Rk. (Wien. klin. Wchschr. **12**. 541; C. **99**. II. 146) führt man so aus, daſs man in einen cylindrischen Scheidetrichter (40 ccm fassend, von 5 zu 5 ccm geteilt) 20 ccm von dem zu untersuchenden Harn bringt, mit 4—5 Tropfen konz. HCl und 10 ccm Ä. schüttelt, den Ä. sich absetzen läſst, die wss. Lsg. vom Ä. trennt, den zurückgebliebenen Ä. mit 10 ccm PAe. gut mischt und dann mit 1 ccm p-Aminoacetophenonlsg. und 1 ccm einer 0,5%igen $NaNO_2$-Lsg. versetzt. Man schüttelt gut durch u. fügt 10 Tropfen 10%iger NH_3-Lsg. hinzu. Die untere ziegelrote Flüssigkeitsschicht wird vorsichtig abgelassen, von der äth. Lsg. 4—5 ccm in einer Porzellanschale verdunsten gelassen und zu dem Rückstande 5—6 Tropfen konz. HCl gegeben. Es entsteht bei Ggw. von Acetessigsäure eine blauviolette Lsg. Zu einem anderen Teile der äth. Lsg. setzt man das halbe Vol. (also 5 bis 6 ccm) konz. HCl und schüttelt; die am Boden des Scheidetrichters sich absetzende Fl. wird blauviolett, wenn Acetessigsäure vorhanden ist. Die Rk. beruht auf B. von p-Diazoacetophenondiacetsäure. — Die für die Rk. zu verwendende p-Aminoacetophenonlsg. stellt man durch Lösen von 1 g des Phenons in 5 ccm konz. HCl (D. 1,2) und 100 ccm W. her. (Münch. med. Wchschr. **53**. 448—49. 6/3. Jassy.)

PROSKAUER.

John Lothian, *Bestimmung von Kampfer in Kampferliniment.* Gegenüber von Anfechtungen, die seine Methode der Best. von Kampfer im Liniment von verschiedenen Seiten erfahren hat, macht Vf. ausdrücklich darauf aufmerksam, daſs man das Öl in ca. 1 mm dicker Schicht ausbreiten und auf dem Wasserbad gleichmäſsig durchwärmen muſs. Er benutzt eine cylindrische Glasschale von 1 cm Höhe und 8 cm Durchmesser und füllt das Wasserbad besonders hoch mit sd. W. Unter diesen Umständen genügt in der Tat 1 Stunde Erwärmung, wie auch eine Anzahl neuester Verss. zeigte, in denen 94,94, 93,48, 96,42, 95,01, 98,37% des vorhandenen Kampfers als Gewichtsverlust bestimmt wurden. (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 493—494. 28/4. [18/4.*] Edinburgh.)

LEIMBACH.

A. A. Bonnema, *Über die groſse Bedeutung der Gefrierpunktsbestimmung bei der Milchuntersuchung und über anormale Milch.* Der mittlere Gefrierpunkt liegt bei —0,555° und ist beeinfluſst von der Ggw. aufgelöster, kristallisierbarer Körper. Die mittlere Zus. der Milch nordholländischer oder friesischer Kühe ist: 3% Fett,

3,5% Eiweifsstoffe, 4,3% Milchzucker, 0,7% Mineralstoffe, 88,5% W. Die Menge zugesetzten W. läfst sich in folgender Weise berechnen: Wenn w das Gewicht des zugesetzten W. in g u. D der gefundene Gefrierpunkt in Graden unter 0° bedeutet, so läfst sich, da der Gefrierpunkt bei Vermehrung des aufgelösten Stoffes sich erniedrigt, bezw. bei Vermehrung des Lösungsmittels sich erhöht, die Gleichung aufstellen: $D = \frac{0{,}555 \cdot 88{,}5}{w + 88{,}5}$ oder $w = \frac{0{,}555 \cdot 88{,}5}{D} - 88{,}5$ und daraus der Prozentgehalt des eingefügten W. berechnen: $P = \frac{100\, w}{100 + w}$. Der Einflufs der elektrolytischen und hydrolytischen Dissociation ist im allgemeinen schon sehr gering und wird noch vollständig aufgehoben, wenn man an Stelle von Gewichtsprozenten, wie man entsprechend der Gleichung für w sollte, Volumenprozente berechnet. Die schon von anderen beobachtete Erhöhung des Gefrierpunktes einige Stunden nach dem Melken der Milch erklärt sich mit der B. von NH_3 durch Bakterien, wodurch ein Teil der aufgelösten Phosphate niedergeschlagen wird, die bald danach eintretende Erniedrigung des Gefrierpunktes hängt mit der B. von Milchsäure ebenfalls durch Bakterien zusammen, wodurch ein Teil der unl. Phosphate in Lsg. geht.

Titrieren lassen sich die l. Phosphate mit $^1/_4$-n. NaOH und Phenolphtaleïn als Indikator. Das sauer reagierende primäre Na-Phosphat, NaH_2PO_4, verwandelt sich mit NaOH unter B. von W. in das gegen Phenolphtaleïn neutral reagierende sekundäre Salz Na_2HPO_4, das durch den geringsten Überschufs NaOH in das alkal. reagierende tertiäre Na-Phosphat übergeführt wird. Nach dem Kochen ist fast immer der Gefrierpunkt der Milch gestiegen. Kurz nach dem Kalben hat die Milch einen hohen Säuregrad, 4,5, ist reich an Phosphaten und arm an Chloriden, und dann kommt es auch vor, dafs sie beim Kochen ihren Gefrierpunkt erniedrigt, weil die hydrolytische Spaltung der sekundären Phosphate zunimmt, die Milch schon lange Zeit milchgebender Kühe enthält dagegen wenig tertiäre Phosphate und viel Chloride, der Chlorgehalt schwankt von 68—140 mg Cl und beträgt im Mittel 108 mg auf 100 ccm Milch. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 434—44. 5/5. [April.] Apeldoorn.) LEIMBACH.

E. Comanducci, *Über den Oxydationsindex von Milch.* Nach Vf. gebraucht eine bestimmte Menge reiner Milch zur Oxydation der in ihr enthaltenen organischen Substanzen immer die gleiche Menge $KMnO_4$, so dafs man auf diesem Wege eine *Wässerung der Milch* erkennen kann. Zu diesem Zweck füllt man 10 ccm Milch mit destilliertem W. zu 1 l auf, fügt zu 10 ccm dieser Lsg. 20 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 5), erhitzt im Wasserbade auf 60—70° und gibt während des Erhitzens tropfenweise $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ hinzu, bis die Rosafärbung mindestens 5 Min. bestehen bleibt. Je 1 ccm *Kuhmilch* erfordert zur Oxydation 50—52, *Ziegenmilch* 44—46, *Schafmilch* 43—48, *Eselsmilch* 55—58 u. *Frauenmilch* 53—60 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$. Diese Oxydationsindex genannten Zahlen sinken, wenn die Milch verfälscht ist; z. B. bei Zusatz von 10% W. zu reiner Kuhmilch waren nur 44, bei 20% 39, 30% 35, 40% 31, 50% 25, 60% 20, 70% 15, 80% 10 und bei 90% 5 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ zur Oxydation von 1 ccm Milch erforderlich. Bei einer zur Hälfte entrahmten Milchprobe erniedrigt sich auch der Oxydationsindex auf 44—46, wie etwa bei Zusatz von 10% W. Man wird daher jede Probe Kuhmilch mit einem Oxydationsindex unter 50 für verdächtig halten. (Estr. aus Rend. della R. Accad. delle Scienze fisiche e matem. di Napoli **1906**. April. [März.] Neapel. Kgl. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

W. Fahrion, *Beiträge zur Fettanalyse.* Vf. beschreibt verschiedene von ihm abgeänderte Methoden, welche er der Nachprüfung der Fachgenossen anheimstellt.

— 1. Zur **Best. des Fettes in der Milch** ändert er das GOTTLIEB-RÖSEsche Verf. in der Weise ab, daſs er die mit A. und verd. Ammoniak versetzte Milch im Scheidetrichter erst mit 20, und sodann noch zweimal mit je 15 ccm PAe. ausschüttelt; durch Verdampfen der Auszüge erhält er das gesamte Milchfett. — 2. Für die **Best. von Wasser u. Fett in Butter** empfiehlt er, 2,5—3 g Butter in einem gewogenen Pt-Tiegel unter Umrühren mit einem gleichfalls gewogenen Glasstäbchen über kleiner Flamme zu erhitzen, bis das Fett klar ist. Nach dem Wägen wird das Fett mit PAe. ausgezogen und nach 1-stdg. Trocknen auf dem Wasserbade gewogen. Das Nichtfett wird auf gewogenem Filter gesammelt und dies sowohl wie der Pt-Tiegel bei 100—105° getrocknet. Nach Veraschen des Filters erhält man die Asche und kann daraus das organische Nichtfett berechnen. — 3. Im Butterfett, Kokosfett und Palmkernöl macht die Best. der HEHNERschen Zahl Schwierigkeiten, weil sie Fettsäuren enthalten, welche in W. nur swl. und schon weit unter ihrem Kp. auch ohne Wasserdampf teilweise flüchtig sind. Man bestimmt dann besser die **Gesamtfettsäuren** in Form ihrer Kalium- oder Natriumsalze. 2—3 g Fett werden verseift und die alkoholfreie Seifenlsg. in einen Scheidetrichter gespült. Nach dem Erkalten u. Ansäuern mit HCl schüttelt man sie zweimal mit 25, bezw. 15 ccm Ä. oder PAe. aus. Den Auszug läſst man verdunsten, löst ihn in 25 ccm A., neutralisiert unter Zugabe von Phenolphtaleïn mit n. KOH oder NaOH und trocknet den Abdampfrückstand 3 Sdn. bei 105—110°. Ist n die Anzahl ccm n. NaOH und a das Gewicht der Na-Salze in mg, so ist $a - 22n$ das Gewicht der freien Säuren und $\frac{a - 22n}{n}$ deren mittleres Mol.-Gew. (bei Verwendung von n. KOH ist 22 durch 38 zu ersetzen). Aus den beigefügten Zahlen ist zu ersehen, daſs Ausschütteln mit Ä. bei Butterfett gröſsere Ausbeute an Fettsäuren als mit PAe. gibt, da Ä. offenbar die Buttersäure vollständiger auszieht als PAe. Während bei der RMZ. der am schwersten flüchtige Anteil der flüchtigen Fettsäuren nicht zum Ausdruck kommt, entzieht sich hier der am leichtesten flüchtige Anteil der flüchtigen Fettsäuren der Best. Bei Kokosfett und Palmkernöl erhält man mit Ä. und PAe. gleiche Zahlen. Da bei der Best. der RMZ. in Kokosfett relativ mehr flüchtige Fettsäuren im Destillierkolben zurückbleiben und hier dieselben fast vollständig gewogen werden, lieſse sich diese Methode zum Nachweis von Kokosfett in Butter verwenden. — 4. Für die **Best. der inneren Jodzahl**, besonders im Schweinefett, gibt Vf. eine ausführliche Anweisung zur Abscheidung der fl. Fettsäuren (vgl. das Original). (Chem.-Ztg. **30**. 267—68. 28/3.) DITTRICH.

F. Utz, *Eine neue Farbenreaktion für Lebertran.* Bei einer Nachprüfung der Angaben von VOGT (S. 289) fand Vf.: Jede Art von *Dorschlebertran:* Ol. Jecor. vapor. parat., Ol. Jecor. Asell., Ia. Lofoten etc. gibt zunächst mit dem Reagens eine schöne indigoblaue Farbe, die allmählich in Rotviolett, schlieſslich in Grünlichbraun (Olivgrün) übergeht. *Japantran:* färbt rosa bis rot. *Delphintran:* rosa. *Robbentran:* rosa. *Waltran:* rosa. *Neufundlandtran:* rotbraun. *Spermöl:* rotbraun. In Gemischen von Dorschlebertran mit anderen Transorten tritt die blaue Farbe fast nur momentan auf und geht rasch in Rotbraun über. Hier gehört schon etwas Übung dazu, die blaue Farbe wahrzunehmen. Mehrere Proben von ganz bestimmt reinem, aber mehrere Jahre altem Dorschlebertran gaben eine schmutzig rotbraune, dann in olivgrün übergehende Färbung. *Olivenöl* färbt sich mit dem Reagens blaugrün, dann rasch smaragdgrün. *Sesamöl:* grün. *Baumwollsamenöl:* olivgrün. *Leinöl:* grün. *Hanföl:* blaugrün. *Maisöl:* blaugrün. *Fett* aus *Frauenmilch:* blutrot. *Schweinefett:* orange, dann rasch blutrot. Die gleiche butrote Farbe geben auch alle *Terpentin-* u. *Kienöle.* Nach diesen Verss. kann die LIEBERMANN-VOGTsche Rk. — mit der nötigen Vorsicht angewendet — als Ergänzung der übrigen

Befunde in vielen Fällen ganz gute Dienste leisten. (Seifensiederzeitung **33**. 398 bis 399. 16/5. Würzburg.) ROTH-Breslau.

L. Kiessling, *Versuche über Gerstentrocknung.* Bei der Trocknung des Getreides ist der Wasserverlust um so gröfser, je höher die Trocknungstemperatur ist, und je länger die Trocknung dauert; der relativ gröfsere Effekt wird jedoch durch starke Wärme erzielt. Mit fortschreitender Trocknung findet eine Verzögerung der Wasserabgabe statt, welche offenbar ihren Grund darin hat, dafs eine gewisse Menge W. zur organischen Struktur der Getreidesubstanz gehört u. dadurch fester gebunden ist. Sowohl durch Altern wie auch durch starkes Erhitzen wird die Keimkraft ungünstig beinflufst und, wie aus einer Versuchsreihe hervorgeht, sogar unterdrückt. — Nach dem Schnitte keimt Gerste sehr schlecht, das Keimungsvermögen nimmt aber beim Lagern an der Luft von Tag zu Tag zu und erreicht nach 2 Monaten den Höhepunkt. Am besten war Gerste keimfähig, wenn sie einige Monate in fester Packung lagerte und dann gedroschen wurde. Durch gelinde künstliche Trocknung kann die Keimkraft nicht lagerreifer Gerste gesteigert werden, durch Steigerung der Temperatur tritt dagegen eine Schädigung ein. Ein Ersatz der durch die Lagerung vor sich gehenden Nachreife der Gerste durch künstliche Trocknung ist jedoch nicht möglich. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 289—91. 304—8. 4. u. 12/5. Weihenstephan. Kgl. Saatzuchtanstalt.) DITTRICH.

H. Hanow, *Die Farbbestimmung der Würze nach den Vereinbarungen auf dem V. internationalen Chemikerkongrefs zu Berlin im Vergleich zu dem früher angegebenen Farbentypus.* Nach den Berliner Vereinbarungen wird als Farbe diejenige Anzahl von ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. (12,7 g J, 40 g KJ im l) angegeben, welche, mit 100 ccm W. gemischt, eine gleiche Farbentiefe hervorrufen, wie sie bei der im Laboratorium gewonnenen Würze vorhanden ist. Während früher die Farbe auf eine 10%ige Würze umgerechnet u. in ccm $^1/_{100}$-n. Jodlsg. angegeben wurde, wird jetzt die Farbe für eine Würze, die je nach Güte und dem Wassergehalte des Malzes höher oder niedriger sein kann, bestimmt und in ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. angegeben. Bei den zu untersuchenden Würzen schwankt der Balling von etwa 7,5 bis höchstens 9. Würde z. B. die Würze eines Malzes von 7,9 Balling 0,07 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlösung beanspruchen, so würde eine 10%ige Würze 7,9 : 10 = 0,17 : x, d. h. 0,21 ccm $^1/_{10}$ Jodlsg. entsprechen, (das ist 2,1 ccm $^1/_{100}$-n. Jodlsg. nach den früheren Angaben). Um die Umrechnung der Farbe der schwächeren Würze auf 10%ige zu ersparen, hat Vf. Tabellen berechnet, aus denen für die jetzt übliche Farbenangabe bei Kenntnis des Ballings der Würze die frühere Farbe, bezw. der Farbentypus, abgelesen werden kann. Die Genauigkeit der Farbbest. hört auf, wenn die Anzahl der ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. 0,3 für 100 ccm W. beträgt; in diesem Falle mufs man, je nach der Farbentiefe der Würze, entsprechend verdünnen. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 238—40. 12/5.) PROSKAUER.

W. Herder, *Über einige neue allgemeine Alkaloidreagenzien und deren mikrochemische Verwendung.* Vf. hat das Verhalten der einzelnen reinen Alkaloide gegen verschiedene Reagenzien u. das physikalische Verhalten der entstandenen Alkaloidndd. studiert. Hierbei stellte sich heraus, dafs die Schwerlöslichkeit der Ndd. sowohl bei den Alkali-, als auch bei den Erdalkaliquecksilberjodiden mit dem At.-Gew. des Alkali-, bezw. Erdalkalimetalles zunimmt, und dafs im Gegensatz zu den in wss. Lsg. erzeugten Ndd. die in einer 30%ig. Chloralhydratlsg. entstandenen fast sämtlich sogleich kristallinisch sind. Es wurden daher zu den mikrochemischen Unterss. Lsgg. von Cäsium- und Bariumquecksilberjodid in 30%ig. Chloralhydrat-

lsg. verwendet und die Schnitte selbst ebenfalls in 30%ig. Chloralhydratlsg. eingelegt.

Empfindlichkeitsgrenzen reiner Alkaloide gegen Cäsiumquecksilberjodid in wss. (I.) und 30%ig. Chloralhydratlsg. (II.), sowie gegen Bariumquecksilberjodid in wss. (III.) und 30%ig. Chloralhydratlsg. (IV.):

	I.	II.	III.	IV.
Berberin	1 : 300 000	1 : 65 000	1 : 500 000	1 : 80 000
Hydrastin und *Canadin*	1 : 30 000	1 : 2 000	1 : 38 000	1 : 2 400
Strychnin	1 : 200 000	1 : 40 000	1 : 220 000	1 : 43 000
Brucin	1 : 40 000	1 : 10 000	1 : 41 000	1 : 11 000
Chinin	1 : 100 000	1 : 20 000	1 : 10 000	1 : 25 000
Cinchonin	1 : 90 000	1 : 10 000	1 : 100 000	1 : 12 000
Coniin	1 : 1 300	unter 1 : 1 000	1 : 1 300	unter 1 : 1 000

Fibraurea chloroleuca (Rhizom mit Wurzeln): Mit 30%ig. Chloralhydratlsg. ist der Nd. fast sofort kristallinisch. Das Berberin ist hauptsächlich in den Wandungen der die Gefäfse begleitenden Sklerenchymfasern abgelagert. — **Hydrastis canadensis** (Rhizom mit Wurzeln): Die Alkaloide (Berberin, Hydrastin und Canadin) fanden sich nur im Parenchymgewebe. — **Strychnos nux vomica** (Wurzel, Stammrinde und Blätter): Bei der Wurzel sind die Alkaloide (Strychnin u. Brucin) im Korkgewebe, im ganzen Parenchym der Rinde, in den Markstrahlen und den sie verbindenden Brückchen enthalten, bei der Stammrinde scheint der Hauptsitz der Alkaloide der Kork und das darunterliegende Gewebe zu sein, während der Nachweis von Alkaloid in den Blättern nicht gelang. Da die Ndd. hier sehr undeutlich waren, wurden die mit dem Reagens behandelten Schnitte nachträglich mit W. rasch ausgewaschen u. in chromsäurehaltige H_2SO_4, bezw. in HNO_3 gelegt. — **Cinchona Ledgeriana** (Stammrinde, Wurzelrinde, Stengel mit Blättern): Die Alkaloide (Chinin und Cinchonin) finden sich nur im Parenchymgewebe. — **Conium maculatum** (Früchte): Ein Nd. ist auch in wss. Lsg. nicht zu erhalten; die mit wss. Bariumquecksilberjodidlsg. behandelten Schnitte wurden daher mit W. rasch ausgewaschen und in eine mit 30%ig. Chloralhydratlsg. hergestellte, mit einigen Tropfen HCl angesäuerte, 0,5%ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. gelegt. Das Auftreten einer gelben bis braungelben Färbung liefs erkennen, dafs das Alkaloid in erster Linie in den beiden letzten Zellreihen der Fruchtwand enthalten ist. (Arch. der Pharm. **244**. 120—32. 3/5. Strafsburg. Pharm. Inst. der Univ.)

Düsterbehn.

W. Schellmann, *Untersuchung einiger Rohkautschuksorten Ostafrikas.* Bei der Wertbest. von Rohkautschuk handelt es sich in der Hauptsache darum, dafs festgestellt wird, wie hoch der Wachsverlust, d. h. der Gehalt an Substanzen ist, die bei dem in der Technik üblichen Waschprozefs entfernt werden, und zweitens um die Best. des Verhältnisses, in dem der Reinkautschuk zu den nicht auswaschbaren Nichtkautschuksubstanzen, vor allem zum Harzgehalte, steht. Vf. berichtet über vorläufige von diesen Gesichtspunkten aus vorgenommene Unterss. einiger ostafrikanischer Kautschuksorten, deren Waschverlust nach den Angaben deutscher Fabrikanten 20—40% betragen soll. Der Gehalt der untersuchten 6 Proben an Reinkautschuk schwankte zwischen 47,32 und 65,90%, das Verhältnis des Reinkautschuks zum Harz in 100 Gewichtsteilen dieser beiden Stoffe zusammen zwischen 93,35 : 6,65 und 87,95 : 12,05. Wenn auch die Qualität der untersuchten Rohkautschuksorten, soweit es den daraus bereitbaren Kautschuk für die Technik anlangt, als gut bezeichnet werden kann, so wird doch der Handelswert durch die Menge der aufser Kautschuk u. Harz darin enthaltenen Stoffe sehr herabgemindert. Vf. beabsichtigt, durch weitere Verss., festzustellen, ob es nicht vorteilhaft sein

würde, sowohl Eingeborenenprodd., als Plantagenkautschuk vor der Versendung einer mechanischen Reinigung zu unterziehen. (Der Pflanzer 2. 1—6. 27/1. Sep. vom Vf.) ALEXANDER.

E. Valenta, *Über die Verwendung von Dimethylsulfat zum Nachweis und zur Bestimmung von Teerölen in Gemischen mit Harzölen und Mineralölen und dessen Verhalten gegen Fette, Öle, Terpentinöl und Pinolin.* Dimethylsulfat, $SO_2(O\cdot CH_3)_2$, löst KW-stoffe der Benzolreihe oder läßt sich mit ihnen in jedem Verhältnis mischen, löst dagegen KW-stoffe mit offener C-Kette, also auch die Petroleumdestillate in der Kälte nicht, auch Harzöle sind nur schwierig darin löslich. Dies Verhalten läßt sich zum Nachweis und zur quantitativen Best. von Teerölen benutzen. In einen in $^1/_2$ ccm geteilten 100 ccm-Cylinder mit Glasstöpsel gibt man eine genau abgemessene Menge der zu untersuchenden Ölmischung und etwa die $1^1/_2$—2-fache Menge Dimethylsulfat, ebenfalls genau gemessen. Nun schüttelt man eine Minute, liest nach Trennung der Schichten ab u. berechnet aus dem Volumen der unteren Schicht, wieviel Öl das Dimethylsulfat gelöst hat. Die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen, welche an einer Reihe selbst hergestellter Mischungen verschiedener Öle mit Teerölen erhalten wurden, sind sehr genau. Aus der Lsg. in Dimethylsulfat lassen sich die Teeröle durch Kochen mit Natronlauge wieder abscheiden; schüttelt man nach dem Neutralisieren des Alkalis mit Ä. aus u. wägt nach dem Verdampfen des Ä. das zurückbleibende Öl, so kann man die Methode, falls man auch das angewandte Ölgemisch gewogen hatte, zur gewichtsanalytischen Best. verwenden. — In Druckerschwärze muſs nach Entfernung des Ruſses der Firnis erst verseift werden; die der Lsg. mit Ä. entzogenen KW-stoffe werden nach dem Wägen in einer Platinschale mit Dimethylsulfat behandelt. Ebenso läßt sich das Verf. zur Trennung des Bzn. von den Bzl.-KW-stoffen verwenden.

Zum Schluſs erwähnt Vf. noch das verschiedene Verhalten von Dimethylsulfat gegen Fette, Öle, Pinolin und Terpentinöl und hofft, dies zur Reinheitsprüfung für letzteres verwenden zu können. Da Dimethylsulfat giftige Eigenschaften besitzt, ist Vorsicht beim Gebrauch desselben zu empfehlen. (Chem.-Ztg. 30. 266—67. 28/3.) DITTRICH.

A. Robertson und **A. J. Wijnne**, *Toxikologische Mitteilungen.* Vff. berichten über 2 Fälle von *Alkoholvergiftung*, die sie durch Nachweis des A. im Magen, gemischt mit Magen- und Darminhalt, im Gehirn, Blut, Urin und in mit einer Niere vereinigter Leber festgestellt haben, und über einen Fall, wo der Tod infolge Einatmen von *Schwefelsäure*dämpfen eingetreten war, die sich entwickelt hatten, als man durch eine eiserne Röhre unmittelbar nach roher H_2SO_4 h. W. gegossen. Lunge und Blut des getöteten Arbeiters enthielten SO_2-Gas und Spuren H_2S und Arsenik, das letzte wahrscheinlich als AsH_3 aufgenommen. (Pharmaceutitch Weekblad 43. 415—21. 28/4. [April.] Rotterdam.) LEIMBACH.

G. und **H. Frerichs**, *Über den Nachweis einer Veronalvergiftung.* Vff. berichten über den Nachweis von Veronal in einem tödlich verlaufenen Vergiftungsfalle, wo der Patient Veronal an Stelle von Kamala erhalten hatte. Identifiziert wurde das aus dem Harn und einigen Leichenteilen isolierte Veronal durch eine Reihe von qualitativen Rkk., vor allem durch den F., der sich nicht änderte, als dieses Harnveronal mit einer anderen Probe Veronal gemischt wurde. (Arch. der Pharm. 244. 86—90. 3/5.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

W. Auerbach, *Eisenschüssiger Koks aus Kohle und Gichtstaub.* Wiederholte Beobachtungen hatten ergeben, daſs mit einer Vermehrung des Aschengehaltes die physikalischen Eigenschaften des Koks sich verbesserten. Zweckmäſsig erscheint es nun, den Aschengehalt durch Zusatz eines für die Hochofenschmelzung nutzbaren Materials bedeutend zu erhöhen. Besonders praktisch ist nach Vf. das Zuschlagen von *Gichtstaub* zu Kohle, wie er auf den Hochofenwerken, welche Feinerze verhütten, täglich in groſsen Mengen erhalten wird. Bei einem Gichtstaubgehalt von 7 % wurden die besten Resultate erzielt. Wegen der Rentabilität des Verf., das natürlich besonders den Hüttenwerken zu empfehlen ist, die über eigene Koksöfen verfügen, sei auf das Original verwiesen. — In einer Nachschrift äuſsert sich **A. Custodis**, daſs das Verf. genau identisch mit dem ihm patentrechtlich geschützten Verf. ist. Der gesiebte Gichtstaub braucht nur in Mengen von etwa 7 % beim Einbringen der Kohle in das Stampfwerk entsprechend unter die Kohle gemischt zu werden. (Stahl u. Eisen **26**. 475—78. 15/4.) Roth-Breslau.

Georg Schliebs, *Nochmals zur Ventilatorfrage im Schwefelsäurekammerbetrieb.* Polemik gegen Niedenführ (S. 878; vgl. auch S. 408). (Z. f. angew. Ch. **19**. 671 bis 672. 13/4. [26/2.].) Bloch.

Arthur L. Day und **E. S. Shepherd**, *Quarzglas.* Bisher war es nur möglich, klares Quarzglas durch Zusammenschmelzen von kleinen Quarzsplittern im Knallgasgebläse zu Gefäſsen und Scheiben zusammenzuschmelzen. Bei Erhitzung des Quarzes durch Elektrizität traten verschiedene Übelstände auf, durch die verhindert wurde, daſs gröſsere klare Quarzstücke erhalten wurden. Nach mehreren Verss. gelang es den Vff., auf folgendem Wege dieses Ziel zu erreichen. Zuerst wurde das Quarzpulver ohne Druck auf 2000° oder mehr erhitzt, um genügend Dampf zum Austreiben der Luft zu entwickeln. Dann erhöht man den Druck auf wenigstens 500 „Pfund", um ihn bei geringerer Temperatur (ca. 1500°) einige Zeit zu lassen, damit der Quarz zusammenflieſst, ohne daſs eine Reduktion des Quarzes durch Graphit erfolgt. Quarz wird durch sehr kleine Mengen von Oxyden gefärbt, man muſs daher von reinem Material ausgehen. Die Flüchtigkeit des Quarzes kann entweder durch den groſsen Dampfdruck oder durch B. des Si aus SiO_2 veranlaſst werden. (Sonderabdruck aus Science **23**. 670—72. Mai. [18/4.] Washington. Geophysical Lab. Carnegie-Inst.) Meusser.

L. Guillet, *Einiges über Zementieren.* Gegenüber Ledebur (S. 611) weist Vf. zunächst auf verschiedene Miſsverständnisse hin bezüglich der von ihm ausgeführten Unterss. und Schluſsfolgerungen. Kohlenstoff allein vermag nach Vf. nicht zu zementieren. Die Verss. Ledeburs sind nicht beweiskräftig. Bei einem praktischen Vers., der 300 Stdn. bei 1000° vorgenommen wurde, erreichte Vf. mit Zuckerkohle nur ein $^2/_{10}$ mm tiefes Eindringen des Kohlenstoffes. Den Grund dafür miſst Vf. der geringen Menge der in der Kohle enthaltenen Asche bei. Unter denselben Bedingungen erhielt man mit Holzkohle, der $BaCO_3$ begemischt war, 20 mm. In den meisten Fällen genügt der Aschengehalt der verwendeten Kohle, um das Zementieren, als durch eine Cyanverb. erfolgt, zu erklären. In einem einzigen Falle bestand die Asche der Zuckerkohle nur aus fast reinem Fe_2O_3. In diesem Falle aber konnten sehr wohl den Prozeſs fördernde Bestandteile aus der Verpackung in Wirksamkeit treten. Vf. ersucht daher Ledebur, im luftleeren Raum bei Ggw. von

völlig reiner Zuckerkohle einen längeren Zementiervers. anzustellen, um sich zu überzeugen, daſs C allein nicht zementiert. (Stahl u. Eisen **26**. 478—79. 15/4.) ROTH-Breslau.

Max Kralupper, *Über die Beurteilung des Eisens aus seinem Kleingefüge.* In dem Vortrage wird hauptsächlich über Verss. berichtet, welche von BÖHLER und in der Materialprüfungsanstalt zu Charlottenburg vorgenommen wurden. Es handelte sich dabei um die Ermittlung des Einflusses eines Wolframzusatzes zum Eisen und um das beim Härten gegebener Stahlsorten entstehende Kleingefüge, resp. das Aufsuchen der günstigsten Temperaturen. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **54**. 162—66. 177—81. 190—93. 14/4.) ETZOLD.

Felix B. Ahrens, *Rübenzuckerindustrie.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. Vf. schildert auch das Brühverf. von STEFFEN, wie es in der Zuckerfabrik Gostin mit Erfolg angewandt wird. (Chem. Ztschr. **5**. 153—55. 5/4. 176—80. 20/4. 198—203. 5/5. 224—26. 20/5. Breslau.) HAHN.

A. Vermehren, *Weitere Beiträge zur Lagerung von Rohzuckern.* Bei einem früheren Vers. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1904**. Dezbr.) hatte Vf. festgestellt, daſs sich 3 Rohzucker guter Qualität bei ca. einjähriger Lagerung vorzüglich gehalten hatten. Auch drei Rohzucker minderer Qualität, bezw. älterer Herst. haben sich, in gleicher Weise eingelagert, im allgemeinen gut gehalten. Der bei der Einlagerung 1 Jahr alte, sehr dunkelfarbige Zucker Nr. 1 nahm in Reinheit und Rendement nicht ab, auch die Alkalität (Phenolphtaleïn) hielt sich gut. Die Zunahme des Reduktionsvermögens, die nur dann beobachtet wurde, wenn nicht mit Bleiessig geklärt wurde, ist wahrscheinlich auf die Farbstoffe zurückzuführen. Der rötlichgelbe und an Ca-Salzen reiche Zucker Nr. 2 verlor trotz seiner sauren Rk. gegen Phenolphtaleïn nur 0,45 vom Rendement. Bei dem ebenfalls CaO-reichen und sauren Zucker Nr. 3 blieb das Rendement unverändert, und die Reinheit nahm nur unwesentlich ab. Der Differenz zwischen direkter und Inversionspolarisation ist nach Vf. eine Bedeutung für die Lagerung wahrscheinlich nicht zuzuschreiben. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 513—17. Roswadje.) MACH.

C. Bleisch u. K. Runck, *Über das Nachdunkeln der hellen Biere.* Vff. prüfen die Gründe, welche zur Zufärbung der hellen Biere führen können. In den Bereich der Unterss. wurden Hopfenauszüge u. gehopfte Laboratoriumswürze gezogen und in den vergorenen Würzen die Farbe mit dem LINTNERschen Kolorimeter bestimmt u. auf $^1/_{100}$-n. Jodlsg. bezogen. Es zeigte sich, daſs besonders das Wasser von groſser Bedeutung ist, da ein starker Gehalt an $CaCO_3$ die Zufärbung ungemein begünstigt, während Gips mehr die grünlichgelbe Farbe bewirkt. Es ist daher zur Vermeidung von Zufärbungen ein gründliches Auskochen des $CaCO_3$ sehr zu empfehlen, weniger ein Gipsen des W. und dergl. Bei Verwendung verschiedener Hopfensorten mit dem gleichen $CaCO_3$-haltigen W. zeigte es sich, daſs, je blasser der Hopfen, um so geringer die Zufärbung ist, und daſs das zufärbende Prinzip im wesentlichen die Hopfenbestandteile sind; ältere und scheckige Hopfen geben stärkere Zufärbungen. Eine Zufärbung wird ferner bewirkt durch Temperaturerhöhung in groſsen Pfannen und tiefen Würzeschichten, besonders bei Wässern mit viel vorübergehender Härte. Auch die Lüftung der Würze erhöht Zufärbung bedeutend, während sie bei Luftabschluſs verhindert wird. — Die Metalle der Pfannen haben kaum irgend welchen Einfluſs, vorausgesetzt, daſs bei eisernen Pfannen die Gerbsäure des Hopfens sich nicht direkt mit Eisen verbinden kann. Ebenso ist es gleichgültig, ob Feuer- oder Dampfkochung angewendet wird. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 277—82. 4/5. Kgl. Akademie Weihenstephan.) DITTRICH.

A. Zimmermann, *Untersuchungen über die Gewinnung des Kautschuks von Manihot Glaziovii.* 3. Mitteilung. Vf. berichtet über den Ausfall weiterer Anzapfungsverss. (vgl. S. 713). (Der Pflanzer **2**. 30—44. 10/3. Sep. v. Vf.) Alexander.

W. Schellmann, *Plantagenkautschuk.* Vf. bespricht zunächst die allgemeinen Grundsätze, die für den plantagenmäfsigen Anbau von Kautschuk mafsgebend sind, und berichtet dann über die Unters. bestimmter Kautschuksorten von Manihot Glaziovii, Ficus elastica und Castilloa elastica. Die Unterss. zeigen, dafs es von grofser Wichtigkeit ist, die Beschaffenheit des Kautschuks zu kennen, den das Pflanzenindividuum liefert, von dem Samen u. Stecklinge für den Anbau entnommen werden sollen. (Der Pflanzer **2**. 9—20. 27/1. u. 10/2. Sep. v. Vf.) Alexander.

B. M. Margosches, *Einiges über das Zelluloid, seine Herstellung, Eigenschaften. Untersuchung, Verarbeitung und Verwertung.* Vf. liefert einen Gesamtüberblick über das ganze Zelluloidgebiet bis in die neueste Zeit an Hand genauer Literaturangaben. (Sonderabdruck aus Zelluloid-Ind. **1900/1. 1901/2. 1902/3. 1903/4. 1904/5.** 118 Seiten; Sep. vom Vf.) Roth-Breslau.

Ludwig Sieder, *Oxyliquit.* Oxyliquit ist fl. Luft in Mischung mit oxydablen Substanzen, besonders Holzkohle. Die Brisanz von Mischungen mit KW-stoffen etc. wächst mit der Verbrennungswärme der einzelnen Körper. An Stelle von Kieselgur hat sich die Anwendung von Petroleum, Korkkohle als Aufsaugemittel bewährt. Die Wrkg. des Sprengstoffs ist gut, doch leidet er besonders an dem Übelstand, dafs besonders bei geringen Bohrlochdurchmessern die Wirksamkeit infolge der raschen Verdampfung der fl. Luft stark zurückgeht. Durch Anwendung geeigneter Hülsen läfst sich eine gröfsere Lebensdauer erreichen. In neuerer Zeit wird statt fl. Luft hochprozentiger fl. O verwendet. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen **1**. 87—89. 15/3. München.) Bloch.

H. Rohne, *Vigorit und Holmgrens.* Bericht über Verss. mit den neuen Sprengstoffen Vigorit und Holmgrens bezüglich ihrer Wrkg. als Granatenfüllung. Der letztere soll sich besonders dadurch auszeichnen, dafs er bei Rohrkrepierern nur partiell explodiert und infolgedessen das Geschütz nicht zerstört. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen **1**. 109. 1/4. Berlin.) Bloch.

V. Bögh, *Vergleichende Versuche über den gerbenden Effekt einiger Gerbmaterialien.* Mit denjenigen Gerbmaterialien, die bei der Analyse den gröfsten Gehalt an „gerbender Substanz“ aufweisen, erhält man noch nicht das beste Gewichtsrendement an Leder in der Prais. Die Haut verhält sich sehr verschieden gegen die gerbenden Substanzen, je nachdem die letzteren im Überschufs wie in der praktischen Gerberei oder aber in ganz kleinen für eine Sattgerbung ganz unzulänglichen Mengen, wie bei der Analyse, vorhanden sind. Im Anschlufs an die Unterss. von Youl und Griffith (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 426; C. **1901**. II. 244) hat Vf. vergleichende Verss. angestellt u. gefunden, dafs *Quebrachohols* im Verhältnis zu seinem Gehalt an gerbenden Substanzen das beste Gewichtsrendement gibt, danach folgt die *Birkenrinde*, dann die *Eichenrinde* u. zuletzt die *Fichtenrinde* (Rinde der Picea excelsa). Bei Kombinationsverss. dieser Gerbmateriallien ergab sich im grofsen und ganzen, einzelne Unregelmäfsigkeiten ausgenommen, dieselbe Reihenfolge. Die in Tabellen niedergelegten Versuchszahlen dürften direkt für die Praxis verwertet werden. (Collegium **1906**. 126—32. 21/4. u. 134—35. 28/4. [6/2.] Kopenhagen.) Roth-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 40a. Nr. 169138 vom 24/5. 1905. [2/4. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 165455 vom 24/3. 1905; vgl. S. 165.)

Zinkgewinnungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren der Zugutemachung von zinkhaltigen Erzen und Hüttenerzeugnissen.* Die Abänderung des Verf. des Hauptpat. beruht auf der Löslichkeit des Zinkhydroxyds in Ätznatron, bezw. der B. von Natriumzinkat, wodurch die Entzinkung dreier Erzmengen mit nur einmaliger Anwendung der Ätznatron-Natriumsulfatlsg. ermöglicht ist. Zu dem Ende verfährt man nun in der Weise, dafs man aus einem ersten Teil der durch Behandlung des Gutes mit mit W. verd. Schwefelsäure erhaltenen Zink- u. Magnesiumsulfatlsg. mittels Ätzkalks Zinkhydroxyd und Magnesiumhydroxyd fällt, den Zinkgehalt des Nd. durch Behandlung des letzteren mit Ätznatron-Natriumsulfatlauge in Lsg. führt, mit dieser Lsg. die aus einer zweiten Erzmenge mittels durch Natriumsulfatlsg. verd. Schwefelsäure gewonnene Zink- und Magnesiumsulfatlsg., unter Umwandlung des Natriumzinkats in Natriumsulfat und Niederschlagen des Zinkgehalts beider Lsgg. und des vorhandenen Magnesiumgehalts in Form der Hydroxyde umsetzt und dem Nd. das Magnesiumhydroxyd entzieht durch Umsetzung mit einem zweiten Teile der aus dem Gute mittels wasserverd. Schwefelsäure erhaltenen Zink- und Magnesiumsulfatlsg.

Kl. 40a. Nr. 169494 vom 11/8. 1904. [3/4. 1906].

Société anonyme des mines des Bormettes und **Alfredo Lotti**, Bormettes, Frankr., *Verfahren zum Abrösten und Sintern von geschwefelten Blei- oder Kupfererzen durch Verblasen in Gegenwart von Schlacke oder Stein.* Bei diesem Verf. dient die Schlacke im schmelzflüssigen Zustande als Sinterungsmittel, wobei gleichzeitig ein Teil des Schwefels verflüchtigt oder verbrannt wird. Demgemäfs werden die Erze mit der schmelzflüssigen Schlacke vermischt, wobei dicke Rauchwolken von Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd entweichen, worauf die erstarrte M. dem Windstrom ausgesetzt wird.

Kl. 40b. Nr. 169301 vom 11/10. 1903. [2/4. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 155908 vom 29/7. 1903; vgl. C. **1904**. II. 1679.)

Albert Jacobsen, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Bronzen von sehr hoher Zugfestigkeit, Härte und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse.* Wesentlich bessere Resultate werden nun noch erzielt, wenn die nach dem Verf. des Hauptpat. erhaltene Atomgewichtsverbindung mit Kupfer und Aluminium zusammengeschmolzen wird.

Kl. 40c. Nr. 169208 vom 2/8. 1902. [2/4. 1906].

Gustave Gin, Paris, *Verfahren zur Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden Zinkerzen.* Das Verf. betrifft die Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden Zinkerzen unter Zuschlag von nur so viel Reduktionskohle, dafs im wesentlichen nur der Blei- und Silbergehalt zu Metall reduziert wird, während fast alles Zink in die Schlacke geht. Zu dem Ende wird das Verf. nicht im Schachtofen, sondern in einem luftdicht abgeschlossenen elektrischen Ofen ausgeführt, wobei infolge Vermeidung eines Kohlenüberschusses die angestrebte teilweise Reduktion der Metalloxyde gesichert wird.

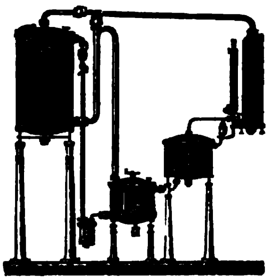
Schlufs der Redaktion: den 11. Juni 1906.

Carl Postranecky, Dresden-Löbtau.

Apparate- und Maschinenbauanstalt, Kupferschmiede – Kesselschmiede.

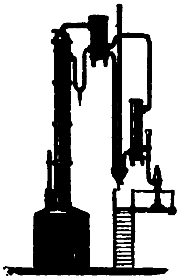
Apparate [105]

für die chemische Gross- und Klein-Industrie.



Extraktions-Apparate für Laugen,
fast ohne Lösungsmittelverlust arbeitend,
D. R.-Pat. a.

Vakuum-Apparate
Verdampf-Apparate
Extrakteure für alle Zwecke
Rektifizier-Apparate
Dampf-Kochkessel aller Art etc. etc.



In der **Herderschen Verlagshandlung zu Freiburg im Breisgau** ist soeben erschienen und kann durch alle Buchhandlungen bezogen werden:

Dammann, Dr. Kurt, Kurzes Repetitorium der organischen Chemie.

Für Studierende bearbeitet. Schmal-8° (XIV u. 256) M. 4.—; geb. in Leinwand M. 4.50.

Das Werkchen soll kein Lehrbuch sein, sondern ein Hilfsbuch bei der Repetition und der Vorbereitung auf Examina und setzt voraus, daß der Lehrer bereits an der Hand der einschlägigen Lehrbücher sich mit dem Wesen der organischen Chemie einigermaßen bekannt gemacht hat. Es ist zunächst für Chemiker geschrieben, dürfte aber auch andern Studierenden nützlich sein können.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molekularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW., Karlstrasse 11.

Viennent de paraître

Oeuvres complètes

de

J. C. Galissard de Marignac

publiées par **E. Ador.**

(Hors-série des Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève.)

2 volumes in -4.

I. vol.: LVI et 701 pages avec le portrait de Marignac et 13 planches. — II. vol.: 839 pages avec 7 planches.)

Prix des 2 volumes: 24 Mark ou 30 Francs.

Vertretungen

für Elberfeld-Barmen, das berg. Land oder grösseren Distrikt, sucht Drogist mit chemischen Kenntnissen, 23 Jahre beim Fach. Offert. an Pozsonyi & Berger, Berlin S. W. 12, Kochstrasse 8, erbeten.

Chemiker Dr. phil.

magna cum laude in Berlin promoviert, 25 Jahre alt, militärfrei, sucht Anfangsstellung in einem erstklassigen industriellen Etablissement. Gefl. Zuschriften erbeten unter Chiffre P. A. 800 an Rud. Mosse, Prag.



[49]

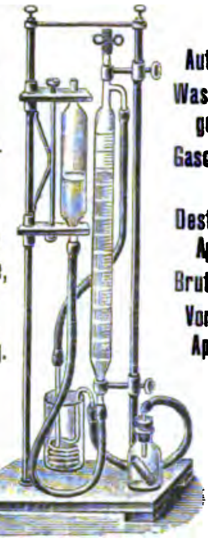
Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! vorm. J. F. Luhme & Co.," Export!

BERLIN NW., Karlstr. 20 a.

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.

Apparate für Boden-Untersuchung, Gas-Analyse, Elektrochemie, Milch-Untersuchung.



Autoklaven. Wasserstrahlgebläse. Gasolin-Apparate. Destillations-Apparate. Brutschränke. Vorlesungs-Apparate.

Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.

Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G.-M.

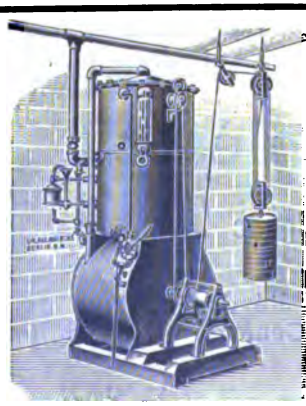
Bezugsquellen

u. techn. Auskünfte jeder Art

kostenlos.

Technische Auskunftei

Dresden-A. 19.



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. *BERLIN NW.* *Luisenstr. 58.*

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes [61]

Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.

Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D. R. G. M.

Viele andere Neuheiten!

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

REGISTER.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906 I.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein [] Buch.

I. Autoren-Register.

II. Sachregister.

Infolge der neuen Rechtschreibung (siehe die Regeln am Schlusse des Registers von Band II. Jahrgang 1903) haben einige Stichwörter des folgenden Sachregisters eine andere Stellung als in den Registern des Centralblattes vor dem Jahre 1903. Insbesondere sei auf die Änderungen in den Buchstaben C, K, T und Z hingewiesen.

Amide, Chloride, Ester und Salze von organischen Säuren, Oxime, Phenylhydrazone und Semicarbazone von Aldehyden, Ketonen, Ketonsäuren etc. sind unter dem Stichwort der betreffenden Stammsubstanzen zu suchen; Salze anorganischer Säuren auch unter dem Stichwort des Metalles.

Register der Patentnummern.

Verzeichnis der Abbildungen.

Statistik der Referate.

Nach Umfang (Kolumnen). 1906. I.

Nummer	Apparate	Allgemeine und physikalische Chemie	Anorganische Chemie	Organische Chemie	Physiologische Chemie	Gärungschemie und Bakteriologie	Hygiene und Nahrungsmittelchemie	Medizinische Chemie	Pharmazeutische Chemie	Agrikulturchemie	Mineralogische und geologische Chemie	Analytische Chemie	Technische Chemie	Patente	Bibliographie	Summe in Bogen
	Kolumnen															
1	1,3	5,5	12,6	41,3	5,9	3,6	—	—	—	2,6	5,4	21,5	4,5	7,8	—	7 Bg.
2	1,3	2,8	12,4	13,4	5,8	1,6	3,1	—	—	1,6	2,1	6,0	1,9	2,3	1,7	3½ „
3	2,1	3,5	7,5	12,6	1,5	—	—	—	0,9	—	—	2,9	1,6	2,3	1,1	2¼ „
4	0,9	8,0	9,2	26,7	7,2	1,4	2,9	1,2	1,1	1,8	9,3	19,3	5,3	1,7	—	6 „
5	2,0	11,6	14,8	43,9	10,0	1,2	1,4	—	2,3	—	5,4	14,8	7,6	9,0	—	7¾ „
6	2,1	5,0	8,9	35,6	13,0	—	2,6	—	—	3,2	2,8	9,7	3,2	9,9	—	6 „
7	1,2	2,5	11,8	33,0	9,4	—	3,8	1,4	—	2,9	4,5	18,4	5,7	13,4	—	6¾ „
8	1,6	4,2	11,3	43,9	4,3	1,1	1,0	—	1,1	—	1,4	11,3	4,5	10,0	0,3	6 „
9	2,1	4,6	5,7	30,2	8,8	0,8	1,5	1,8	—	1,2	1,8	7,1	5,8	7,0	1,6	5 „
10	1,4	6,6	4,7	41,8	4,9	1,0	—	—	—	1,1	0,9	9,6	4,0	4,0	—	5 „
11	2,7	4,9	14,4	37,3	3,4	2,9	2,5	—	1,1	0,9	4,7	14,9	7,0	3,3	—	6¼ „
12	2,4	3,0	7,0	33,0	3,9	3,5	3,3	—	—	3,3	—	12,6	7,5	7,7	0,8	5½ „
13	1,6	5,5	7,0	19,1	3,1	—	—	—	3,2	—	2,5	4,8	1,5	7,7	—	3½ „
14	2,2	7,6	10,8	26,7	3,0	1,9	—	—	—	2,8	2,1	6,1	4,8	15,7	0,3	5¼ „
15	1,9	2,8	11,0	43,8	7,7	1,7	2,2	0,9	—	1,2	—	12,1	1,5	8,8	0,4	6 „
16	1,3	8,2	7,7	38,1	6,6	—	—	—	1,5	—	1,0	5,4	4,2	6,0	—	5 „
17	1,9	5,2	11,2	33,4	3,9	1,0	6,1	1,2	1,1	2,7	2,2	6,9	3,7	2,8	0,7	5¼ „
18	1,3	5,0	4,7	16,9	1,0	—	1,7	0,9	—	—	2,4	7,4	—	0,7	2,0	2¾ „
19	1,7	5,6	4,6	25,5	5,7	2,2	3,6	—	—	—	2,7	9,8	5,0	3,0	2,6	4½ „
20	2,2	4,8	5,0	21,0	2,9	1,6	—	—	—	1,1	—	5,7	1,8	4,8	1,1	3¼ „
21	1,1	3,1	3,6	19,9	2,7	—	1,7	—	—	—	1,8	4,6	2,7	1,8	1,0	2¾ „
22	2,0	1,3	2,8	12,9	3,6	—	2,0	—	—	—	2,4	6,5	—	5,1	1,4	2½ „
23	1,3	1,2	4,2	19,1	6,3	1,5	—	—	—	—	2,1	4,4	3,9	—	—	2¾ „
24	1,3	3,4	3,2	13,6	3,8	2,9	—	0,9	—	1,4	—	4,7	2,9	5,3	0,6	2¾ „
25	—	2,5	2,8	15,7	4,0	—	3,6	—	2,4	—	2,9	5,4	3,8	4,9	—	3 „
26	1,4	2,2	3,1	23,4	5,6	1,4	3,8	—	—	1,5	1,4	8,2	3,0	1,0	—	3½ „
Sa. Kol.	42,3	120,6	202,0	721,8	138,0	31,3	46,8	8,3	14,7	29,3	61,8	240,1	97,4	146,0	15,6	119¾ Bg. = 191[illegible] Seiten

Nummer	Apparate	Allgemeine und physikalische Chemie	Anorganische Chemie	Organische Chemie	Physiologische Chemie	Gärungschemie und Bakteriologie	Hygiene und Nahrungsmittelchemie	Medizinische Chemie	Pharmazeutische Chemie	Agrikulturchemie	Mineralogische und geologische Chemie	Analytische Chemie	Technische Chemie	Patente	Bibliographie	Summe
1	3	13	27	53	15	7	—	—	—	8	21	44	15	27	—	233
2	6	7	24	17	21	3	13	—	—	4	7	11	6	10	25	154
3	5	9	18	17	5	—	—	—	5	—	—	9	5	6	20	99
4	3	20	23	53	21	3	6	4	4	5	26	44	18	5	—	235
5	4	30	35	83	25	4	8	—	8	—	17	44	22	21	—	301
6	3	13	22	51	28	—	5	—	—	7	9	23	12	27	—	200
7	3	6	23	42	24	—	9	7	—	9	15	43	16	50	—	247
8	5	12	26	45	12	2	4	—	4	—	3	27	12	36	5	193
9	5	11	13	42	25	2	4	7	—	3	5	19	13	16	25	190
10	6	15	16	42	18	3	—	—	—	3	3	18	12	15	—	151
11	8	16	26	44	7	10	8	—	6	3	17	34	23	14	—	216
12	6	9	15	44	16	12	11	—	—	10	—	27	20	17	13	200
13	6	18	14	31	10	—	—	—	12	—	7	12	8	21	—	139
14	6	23	19	28	9	6	—	—	—	7	7	18	16	47	3	189
15	4	10	21	41	27	5	8	4	—	1	—	30	6	24	7	188
16	7	14	17	47	15	—	—	—	6	—	5	16	15	22	—	164
17	5	15	20	35	9	2	15	3	4	6	5	18	12	7	9	165
18	4	12	9	20	4	—	5	3	—	—	3	14	—	2	33	109
19	5	11	15	30	19	6	5	—	—	—	10	20	16	5	38	180
20	4	9	10	27	7	5	—	—	—	4	—	16	8	9	19	118
21	5	5	8	22	6	—	5	—	—	—	8	15	7	2	17	100
22	4	4	7	21	11	6	—	—	—	—	6	19	—	11	21	110
23	4	4	7	18	9	5	—	—	—	—	11	14	9	—	—	81
24	5	6	7	21	9	5	—	3	—	6	-	17	12	13	9	113
25	—	7	5	23	12	—	6	—	9	—	10	10	9	16	—	107
26	4	6	7	22	8	3	5	—	—	6	4	20	14	4	—	103
Sa.	120	305	434	919	372	89	117	31	58	82	199	582	306	427	244	4285

Bandnummern oder Jahrgänge

aller Journale, aus denen im Jahre 1906, Januar bis Juni (C. 1906. I.) erschöpfend referiert worden ist. *)

Andere, der Chemie ferner stehende Journale, aus denen einzelne Referate entnommen wurden, sind in diesem Verzeichnis übergangen.

Zugleich als Zeittafel für 1906. I. dienend.

---

*) Über Sitzungsberichte wird nicht referiert.

Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft . . . . . 39.
Berichte der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft (Berlin) . . . . 16.
Berichte der kgl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften, math.-physik. Klasse . 57. 58.
Berliner klinische Wochenschrift . . . . 43.
Biochemisches Centralblatt . . . . 5.
Bollettino chimico farmaceutico . . . . 45.
Bulletin de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg . . . . . . [5] 22.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique . . . . 1906.
Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie . . . . 23.
Bulletin de la Société chimique de Paris . . . . [3] 35. 36.
Bulletin de la Société des Sciences de Bucarest . . . . . 14.
Bulletin de la Société française de Minéralogie . . . . . . 29.
Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse . . . . . 75.
Bulletin de la Société chimique de Belgique (früher: Bull. de l'Assoc. Belge des Chim.) . . . . 19.
Bulletin des Sciences Pharmacologiques . . . . 13.
Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde I. Abt. . . . . 39. 40.
Centralblatt f. Bakteriologie u. Parasitenkunde II. Abt. . . 15. 16.
Centralblatt für die medizinischen Wissenschaften . . . . . 44.
Centralblatt für Mineralogie und Geologie . . . . 1906.
Centralblatt für Physiologie . . 19. 20.
Chemical News . . . . 93.
Chemiker-Zeitung . . . . 30.
Chemische Industrie, Die . . . . 29.
Chemische Revue der Fett- u. Harz-Industrie . . . . 13.
Chemische Zeitschrift . . . . 5.
Chemisch Weekblad . . . . 3.
Collegium . . . . 1906.
Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences (Paris) . . . . 142.
Deutsche medizinische Wochenschrift . . . . 32.
Deutsches Archiv für klinische Medizin . . . . . 84. 85. 86.
Die deutsche Essigindustrie . . . 10.
Elektrochemische Zeitschrift . . 12. 13.
Färberzeitung . . . . 17.
Gazetta chimica italiana . 35. II. 36. I.
Giornale di Farmacia, di Chimica etc. . . . . 55.
Hygien. Rundschau . . . . 16.
Jahrbuch, s. Neues Jahrbuch für Mineralogie.
Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaften . . . 41. [N. F. 34.]
Journal de Chimie Physique . . . 4.
Journal de Pharmacie et de Chimie . . . . [6] 23.
Journal der russischen physikal.-chem. Gesellschaft . . . . 37.
Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung . . . . 49.
Journal für Landwirtschaft . . . 54.
Journal für prakt. Chemie . [N. F.] 73.
Journal (The) of Biological Chemistry . . . . 1.
Journal (The) of Physical Chemistry . . . . 10.
Journal of the American Chemical Society . . . . 28.
Journal of Physiology . . . 33. 34.
Journal of the Chemical Society (London) . . . . . 89. 90.
Journal of the Franklin Institute . . . . 161.
Journal of the Society of Chemical Industry . . . . 25.
LIEBIGS Annalen . . . . 343—346.
Landwirtschaftliche Jahrbücher . . . . 35.
Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen, Die . . . 63. 64.
Les Corps Gras . . . . 32.
Milchwirtschaftliches Centralblatt . . . . 2.
Milch-Zeitung . . . . 35.

(Groſs-Lichterfelde-West) . . . 25.
Mitteilungen der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung u. Abwasserbeseitigung . . . 1906.
Mitteilungen des k. k. technolog. Gewerbe-Museums Wien . . . [N. F.] 16.
Monatshefte für Chemie . . . 27.
Moniteur scientifique . . . [4] 20. I.
Münchener medizinische Wochenschrift . . . 53.
Nachrichten von der kgl. Ges. der Wissensch. zu Göttingen . . . 1905.
Naturwissenschaftliche Rundschau . . . 21.
Neues Jahrbuch für Mineralogie . . . 1906. I.
Österreichische Chemiker-Zeitung . . . [N. F.] 9.
Österreichisch-ungar. Zeitschrift f. Zucker-Industrie und Landwirtschaft . . . 35.
Österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen . . . 54.
Parfumeur, Der . . . 6.
Pharmaceutical Journal . . 76. ([4] 21.)
Pharmaceutical Review . . . 24.
Pharmaceutisch Weekblad . . . 43.
Pharmazeutische Centralhalle . . . 47.
Pharmazeutische Post . . . 39.
Pharmazeutische Zeitung (Berlin) . . . 51.
Philosophical Magazine . . . [6] 11.
Physikalische Zeitschrift . . . 7.
Proceedings of the Cambridge Philosophical Society . . . 13.
Proceedings of the Chemical Society (London) . . . 22.
Proceedings of the Royal Society (London) . . . 77 A. 77 B.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas . . . 25.
Revue générale de Chimie pure et appl. . . . 9.
Revue internationale des falsifications . . . 18. 19.

Pharmazie . . . 44.
Seifensiederzeitung . . . 33.
Sitzungsberichte der kgl. preuſs. Akademie der Wiss. Berlin . . . 1906.
Skandinavisches Archiv für Physiologie . . . 17. 18.
Stahl und Eisen . . . 26.
Stazioni (Le) sperimentali agrarie italiane . . . 38.
Therapeutische Monatshefte . . . 20.
TSCHERMAKs mineralogische und petrographische Mitteilungen . . . 24.
Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte . . . 1905.
Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspflege . . . 38.
Wiener klinische Wochenschrift . . . 19.
Wochenschrift für Brauerei . . . 23.
Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins . . . 44.
Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie . . . 1906.
Zeitschrift für analytische Chemie . . . 45.
Zeitschrift für angewandte Chemie . . . 19.
Zeitschrift für anorganische Chemie . . . 48. 49.
Zeitschrift für Biologie . 47. ([N.F.] 29.)
Zeitschrift für chemische Apparatenkunde . . . 1.
Zeitschrift für das gesamte Brauwesen . . . 29.
Zeitschrift für das gesamte Schieſs- und Sprengstoffwesen . . . 1.
Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich . . . 9.
Zeitschrift für Elektrochemie . . . 12.
Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie . . . 2. 3.

Druckfehlerberichtigungen.

Zu Band 1897. II.

S. 98 Z. 3 v. u. statt: Thonerde lies: Thorerde.

Zu Band 1903. I.

S. 1506 Z. 4 v. u., linke Spalte, statt: 817 lies: 897.

Zu Band 1904. I.

S. 392 Z. 23 v. u. im Titel und Inhalt statt: *Schleimdrüsen* lies: *Hirnanhang*.
„ 1704 Z. 20 v. u., rechte Spalte, statt: Grimpert lies: Grimbert.

Zu Band 1905. I.

S. 754 Z. 23 v. o. statt: foctidum lies: foetidum.
„ 1709 Z. 23 v. u. statt: $C_{33}H_{40}O_{13}N$ lies: $C_{33}H_{49}O_{13}N$.
„ 1793 linke Spalte: setze Z. 12—19 v. u. unter Z. 13 v. o. der rechten Spalte.
„ 1810 Z. 22 v. o., rechte Spalte, statt: Groyer lies: Gwyer.
„ 1844 Z. 23 u. 24 v. u., linke Spalte, setze Bildungswärme etc. zu Calciumnitrid.
„ 1864 Z. 13 v. u., rechte Spalte, statt: Monoameisensäuren lies: Monoaminosäuren.
„ 1924 Z. 25 v. u., rechte Spalte, füge hinter 691 ein: ; (Lunge) 1433.

Zu Band 1905. II.

S. XXII Z. 33 v. o., linke Spalte, statt: 1137 lies: 1173.
„ 180 Z. 2 v. u. ergänze: *Darstellung von Chlor-*
„ 275 Z. 25 u. 28 v. u. statt: ADAM lies: ADAMS.
„ 275 Z. 26 v. u. statt: ADAMS lies: ADAMS'.
„ 505 Z. 7 v. o. statt: L. Osborne lies: B. Osborne.
„ 772 Z. 9 v. u. statt: 183° lies: 193°.
„ 950 Z. 6 v. o. statt: CO_6 lies: CO_2.

S. 950 Z. 21 v. o. statt: S_1 lies: Sλ.
„ 1117 Z. 8 v. o. statt: *Hdrargyri* lies: *Hydragyri.*
„ 1576 Z. 23 v. o. statt: C. **1905**. I. 123 lies: C. **190**
„ 1669 Z. 15 v. u. statt: $[C_6H_7O_5(COCH_3)_2]$ lies: $[C_6H_7$
„ 1675 Z. 5 v. u. statt: $C_{18}H_{15}O_2NS_2$ lies: $C_{18}H_{15}O_3N$
„ 1676 Z. 1 v. o. statt: $C_{18}H_{14}ONS_2$ lies: $C_{18}H_{15}ONS$
„ 1676 Z. 15 v. o. statt: $C_{18}H_{14}ONS_2$ lies: $C_{19}H_{15}ONS$
„ 1676 Z. 16 v. o. statt: $C_{15}H_{12}O_2NS_2$ lies: $C_{15}H_{11}O_2N$
„ 1703 Z. 9 v. o. statt: *1,4-Methylmethylaminooxy-5-s*
1,4-Methylaminooxy-5-sulfosäure.
„ 1758 Z. 2 v. o. statt: $C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C_2H_2(NH\cdot CH_3)^1\cdot$
$C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C_6H_2(NH\cdot CH_3)^1\cdot Br^4$.
„ 1781 Z. 14 v. u. statt: 60 lies: 1600.
„ 1858 Z. 12 v. o., rechte Spalte, statt: Curtis, lies:
„ 1864 Z. 22 v. o., linke Spalte, statt: Kautsch lies
„ 1922 Z. 17 v. u., rechte Spalte, statt: Aminobenzoyl
Aminobenzylidenessigsäure.
„ 1964 Z. 3 v. o., rechte Spalte, statt: siehe: *Lösun*
aktive Bestandteile (Marre) 615. — Anv
tion (Steenhuisen) 270.
„ 2013 Z. 6 v. o., linke Spalte, streiche: *-carbonsäur*
„ 2024, linke Spalte, unter Z. 20 v. o. füge ein: Pyrr
Alkaloide (Gößling) 1552.
„ 2034 Z. 19 v. u., linke Spalte, hinter: 1055 setze: 1
„ 2050 Z. 31 v. u., linke Spalte, statt: Howston lies

Zu Band 1906. I.

S. 1 Z. 3 v. u. statt: ccm lies: cm.
„ 7 Z. 21 v. o. statt: **1905**. I. 96 lies: **1905**. I. 91
„ 31 Z. 22 v. o. statt: *Bromanil* lies: *Dichlortoluch*
„ 31 Z. 23 v. o. statt: $CH_3C_6Cl_3O_2C_6H_4(CH_3)N(CH_3)$
$CH_3C_6HCl_2O_2C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$.
„ 31 Z. 24 v. o. setze hinter werden: — *Additio*
anil und Dimethyl-p-toluidin, C_6Br_4O
hellblaue Kristalle, F. 109°, im wese
wird aber durch A. zers.
„ 48 Z. 33 v. u. hinter: *-diol* füge ein: *-9,10-diphen*
„ 48 Z. 13 v. u. statt: *-methoxy-19-* lies: *-methoxy-1*
„ 50 Z. 12 v. u. hinter Prismen, füge ein: F. 137°,
„ 70 Z. 5 v. o. statt: **1905**. II. lies: **1905**. I.
„ 125 Z. 17 v. u. statt: $(NH)_4Co_2(C_2O_4)_5$ lies: $(NH_4)_5C$
„ 127 Z. 16 v. o. statt: Moor lies: Mohr.
„ 131 Z. 12 v. u. statt: $C_8H_{10}O_4ClBr$ lies: $C_9H_{10}O_4C$
„ 132 Z. 24 v. o. statt: $C_{19}N_{16}O_4Br_4$ lies: $C_{19}H_{16}O_4B$
„ 133 Z. 11 v. u. statt: $C_{18}H_8O_4Br_8$ lies: $C_{17}H_8O_4Br_8$
„ 138 Z. 12 u. 28 v. o. statt: $C_{14}H_9O$ lies: $C_{14}H_{10}O$.

„ 185 Z. 14 v. o. hinter: *α-Cyan-* füge ein *α*

„ 185 Z. 3 v. u. Formel VIII. muſs lauten:

$$CH_3 \cdot C \Big\langle \substack{C(C_2H_5) \cdot C(OH) \\ CH \text{———} C(OH)} \Big\rangle N.$$

„ 220 Z. 9 v. o. statt: Oas lies: Gas.

„ 220 Z. 17 v. u. statt: **Gehrke** lies: **Gehrcke.**

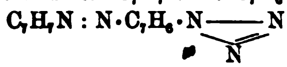
„ 220 Z. 16 v. u. statt: GEHRKE lies: GEHRCKE.

„ 229 Z. 8 v. u. statt: $C_4H_4C(COOH)_2$ lies: $C_4H_4(COOH)_2$ (II.).

„ 234 Z. 29 v. u. statt: *Bensyldioxims* lies: *Bensildioxims.*

„ 299 Z. 21 v. u. statt: $C_2H_5C(CO \cdot NH \cdot C_6H_4OC_2H_5)_2$ lies: $(C_2H_5)_2C(CO \cdot NH \cdot C_6H_4OC_2H_5)_2$.

„ 343 Z. 6 v. u. statt: $C_7H_7N : N \cdot C_7H_6 \cdot N \cdot N$ lies:



„ 344 Z. 6 v. o. statt: $C_6H_4 \cdot CH \Big\langle \substack{C_7H_6 \cdot N : N \cdot C_7H_6 \cdot NH \cdot NH_2 \\ C_6H_7 \cdot N : N \cdot C_7H_6 \cdot NH \cdot NH}$

lies: $C_6H_4 \cdot CH \Big\langle \substack{C_7H_6 \cdot N : N \cdot C_7H_6 \cdot NH \cdot NH_2 \\ C_7H_6 \cdot N : N \cdot C_7H_6 \cdot NH \cdot NH}$.

„ 346 Z. 20 v. u. statt: PCl_2 lies: PCl_5.

„ 349 Z. 3 v. o. statt: $C_{29}H_{27}O$ lies: $C_{29}H_{27}ON$.

„ 399 Z. 16 v. o. statt: Cr lies: Sr.

„ 406 Z. 27 v. o. statt: Die lies: Bei

„ 406 Z. 28 v. o. streiche: mit.

„ 449 Z. 14 v. o. statt: *α-Oximinopropionsäure* lies: *α-Oximinopropionsäureester.*

„ 452 Mitte: Die Formel für *asparagincarbonsaures Calcium* muſs lauten: $NH_2CO—C_2H_3 \Big\langle \substack{COO \text{———} \\ NH \cdot COO} \Big\rangle Ca.$

„ 461 Z. 31 v. o. statt: $C_{12}K_{14}O_2N_2$ lies: $C_{12}H_{14}O_2N_2$.

„ 463 Z. 3 v. o. statt: *α-Naphtylamin-* lies: *α-Naphtylamin.*

„ 463 Z. 14 v. o. statt: F. 190° lies: F. 290°.

„ 469 Z. 23 v. u. statt: F. 204° lies: F. 206°.

„ 488 Z. 21, 23 u. 25 v. o. statt: Brenzbetain lies: Benzbetain.

„ 488 Z. 14 v. u. statt: *Dibensolester* lies: *Dibensoylester.*

„ 517 Z. 19 v. o. statt: *Di-p-tolulsulfo-m-* lies: *Di-p-toluolsulfo-m-*

„ 517 Z. 26 v. o. statt: $Cl^4(NO_2)_6$ lies: $Cl^4(NO_2)^6$.

„ 539 Z. 17 v. o. statt: ist 50% lies: ist zwischen 60° und 25° (fl.—fest) 50%.

„ 539 Z. 17 v. o. statt: 0,1-n. lies: 0,01-n.

„ 556 Z. 6 v. o. statt: $C_{11}H_9O_5Br$ lies: $C_{11}H_{11}O_5Br$.

„ 560 Z. 10 v. u. statt: $C_{20}H_{26}Cl_{14}$ lies: $C_{26}H_{26}Cl_{14}$.

„ 616 Z. 10 v. o. statt: *o-Brombensoe-* lies: *m-Brombensoe-*

„ 618 Z. 15 v. u. statt: **1905**. II. 185 lies: **1905**. II. 182.

„ 653 Z. 17 v. o. statt: $(C_{24}H_{28}O)_3$ lies: $(C_{14}H_{28}O)_3$.

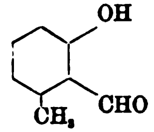
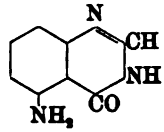
„ 659 Z. 16 v. u. statt: und durch ··· lies: und dieses durch.

„ 659 Z. 13 v. u. statt: *2,4-Dichlor-5-nitropyridin* lies: *2,4-Dichlor-5-nitropyrimidin.*

S. 661 Z. 8 v. o. statt: *2,4-Diamino-5-nitropyridim* lies: *2,4-Diamino-5-nitropyridin.*
„ 673 Z. 6 v. u. statt: F. 74° lies: F. 64°.
„ 678 Z. 29 v. u. statt: $C_{20}H_{20}O_7$ lies: $C_{20}H_{20}O_6$.
„ 737 Z. 10 v. u. statt: $(CH_3)_2C(OH)(CH_3)_2$ lies: $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH \cdot (CH_3)_2$.
„ 737 Z. 6 v. u. statt: Nitrodiisopropyl lies: Dinitrodiisopropyl.
„ 747 Z. 6 v. u. statt: $C_2H_5C(CH_3) \cdot (CO_2NH_2)CO_2CH_3$ lies: $C_2H_5C(CH_3) \cdot (CONH_2)CO_2CH_3$.
„ 750 Z. 12 v. o. statt: $C_5H_8N_5O_4$ lies: $C_5H_6N_3O_4$.
„ 759 Z. 19 v. u. statt: $SnCl_2$ lies: $SnCl_4$.
„ 759 Z. 18 v. u. statt: einer sauren lies: einer nicht sauren.
„ 797 Z. 8 v. u. hinter Reduktion setze: *3-Aminophenyl-1,2-naphtimidazol-5,7-disulfosäure* und
„ 797 Z. 6 v. u. hinter entsteht setze: aus *3-Aminophenyl-1,2-naphtimidazol-5,7-disulfosäure.*
„ 820 Z. 20 v. u. statt: *Pentahexacarbonsäureesters* lies: *Pentanhexacarbonsäureesters.*
„ 830 Z. 12 v. u. statt: *Trianilinophophophenylimids* lies: *Trianilinophosphophenylimids.*
„ 848 Z. 11 v. o. statt: F. 180° lies: F. 189°.
„ 850 Z. 8 v. u. statt: *Methylester* lies: *Methyläther.*
„ 852 Formel II. mufs lauten: 

„ 854 Z. 20 v. u. statt: $C_6H_4Cl_2NH$ lies: $C_8H_4Cl_2NH$.
„ 854 Z. 15 v. u. statt: $C_6H_4Cl_2NCH_3$ lies: $C_8H_4Cl_2NCH_3$.
„ 860 Z. 29 v. u. statt: Cetavia lies: Cetraria.
„ 895 Z. 2 v. o. statt: $HClO_3 + HJ$ lies: $3HClO_3 + 2HJ$.
„ 922 Z. 5 v. o. statt: KOFP lies: KOPP.
„ 937 Formel II. (unten) mufs lauten: 

„ 999 Z. 22 v. u. statt: $C_{12}H_{18}O_4N$ lies: $C_{12}H_{17}O_4N$.
„ 1002 Z. 24 v. u. statt: F. 279° lies: F. 297°.
„ 1003 Z. 5 v. o. statt: *Seifenfibroins* lies: *Seidenfibroins.*
„ 1013 Z. 23 v. o. statt: $C_8H_4O_2(C_2H_3O_2)$ lies: $C_8H_7O_2(C_2H_3O_2)$.
„ 1024 Z. 7 v. o. statt: $C_{18}H_4BrO_4$ lies: $C_{18}H_{11}BrO_4$.
„ 1024 Z. 10 v. o. statt: $C_{18}H_{10}$· lies: $C_{18}H_{19}$·
„ 1069 Z. 13 v. o. statt: $C_6H_3 \cdot (OH)(NO_2)_2(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot R^I)$, lies: $C_6H_3 \cdot (OH)(NO_2)(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot R^I)$,
„ 1071 Z. 18 v. u. statt: *Elektrosmose* lies: *Elektroosmose.*
„ 1083 Z. 4 v. u. statt: 200 lies: 208.
„ 1090 Z. 5 v. o. statt: F. 16,5° lies: F. —16,5°.
„ 1094 Z. 4 v. u. statt: β-Bromdiphenyl lies: β-Bromdiphenacyl.
„ 1103 Z. 13 v. u. statt: Gasparrima lies: Gasparrinia.
„ 1106 Z. 3 v. u. statt: ···*ninen* lies: ···*nine.*
„ 1143 Z. 5 v. o. statt: bejat lies: im ersteren Sinne bejaht.
„ 1158 Z. 6 v. u. statt: $C_{15}H_{12}OBr_2$ lies: $C_{15}H_{12}O_2Br_2$.
„ 1166 Z. 15 v. u. statt: 142° lies: 241°.

„ 1222 Z. 16 v. u. statt: *Kaliummonobarat* lies: ***Kaliummonoborat.***
„ 1243 Z. 10 v. u. statt: *o-Bensolsulfosäure* lies: *o-Phenolsulfosäure.*
„ 1246 Z. 13 v. o. statt: *p-Bensosulforyloxybensalasin* lies: *p-Benso-sulfonyloxybensalasin.*
„ 1246 Z. 10 v. u. statt: F. 114° lies: F. 144°.
„ 1247 Formel II. mufs lauten:  .
„ 1247 Formel IV. u. V. sind miteinander zu vertauschen.
„ 1257 Z. 9 v. u. statt: $C_{27}H_{23}ON$ lies: $C_{28}H_{63}ON$.
„ 1257 Z. 5 v. u. statt: $C_{31}H_{10}NJ$ lies: $C_{31}H_{18}NJ$.
„ 1258 Z. 12 v. o. statt: *Dimethyl-2,5-bensonitril-p-xylylsäurenitril* lies: *Dimethyl-2,5-bensonitril (p-Xylylsäurenitril).*
„ 1313 Z. 23 v. u. statt: hemipermeablen lies: semipermeablen.
„ 1313 Z. 8 v. u. statt: -chemisch lies: -chemische.
„ 1320 Z. 23 v. u. statt: 0,00510 lies: 0,00370.
„ 1341 Z. 3 v. u. statt: HCN lies: KCN.
„ 1342 Z. 28 v. o. statt: $C_{11}H_{15}N_3$ lies: $C_{11}H_{15}N_3$.
„ 1348 Z. 18 v. u. statt: *Benzolacetophenon* lies: ***Bensalacetophenon.***
„ 1357 Z. 13 v. o. statt: $C_{16}H_{13}ON$ lies: $C_{16}H_{13}ON_3$.
„ 1361 Formel I. mufs lauten:  .
„ 1361 Z. 3 v. u. statt: $C_{15}H_{13}O_2N_3$ lies: $C_{18}H_{11}O_2N_3$.
„ 1362 Z. 19 v. o. statt: *5-Nitro-* lies: *5-Amino-*
„ 1394 Z. 2 v. u. statt: chemische lies: chemischen.
„ 1408 Z. 10 v. o. statt: $CH_3\cdot(CH_3)_4\cdot C \vdots C\cdot COOH$ lies: $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot C \vdots C\cdot COOH$.
„ 1410 Z. 15 v. o. statt: Methylaceton lies: Methylacetylaceton.
„ 1413 Z. 24 v. o. statt: $C_{14}H_{16}N_4S$ lies: $C_{16}H_{16}N_4S$.
„ 1417 Z. 3 v. o. statt: $CH\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_2^{2,3,4}$ lies: $CH\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3^{2,3,4}$.
„ 1418 Z. 18 v. o. statt: $C_{13}H_8O_6$ lies: $C_{13}H_8O_3$.
„ 1419, unten, Formel III. mufs lauten: $(CH_3)_2C \lt \begin{matrix} CH_2-CCl \\ CH_2-CO \end{matrix} \gt CH$.
„ 1425 Z. 18 v. o. statt: dem Kampfen lies: des Kampfens.
„ 1427, Mitte, Formel II. mufs lauten: $C_8H_{14} \lt \begin{matrix} C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ \| \\ CH \end{matrix}$.
„ 1428 Z. 11 v. o. statt: $C_8H_{14} \lt \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ lies: $C_8H_{14} \lt \begin{matrix} CH \\ \| \\ C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.
„ 1438 Z. 28 v. o. statt: $C_{14}H_{23}O_2NS_2$ lies: $C_{15}H_{15}O_2NS_2$.
„ 1498 Z. 25 v. o. statt: **35**. 1298 lies: **35**. 1268.
„ 1544 Z. 7 v. o. statt: *Diacetylpseudothioharnstoffe* lies: *Diacyl-pseudothioharnstoffe.*

„ 1545 Z. 20 v. o. statt: $C_{17}H_{15}O_5N_2$ lies: $C_{17}H_{16}O_5N_2$.
„ 1552 Z. 12 v. o. statt: $C_{20}H_{14}O_3S$ lies: $C_{20}H_{26}O_3S$.
„ 1571 Z. 15 v. o. statt: Br lies: Bi.
„ 1585 Z. 14 v. o. statt: $(CH_3)_2—C_2H_3\cdot CH_3\cdot CH_2—N(CH_3)_2\cdot C\cdot HO$ lies:
. $(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)(CH_3)([CH_3]_2N\cdot CH_2)C(OH)$.
„ 1586 Z. 2 v. o. statt: Charlottenburg lies: Berlin.
„ 1586 Z. 20 v. o. statt: *Methyläthylaceton* lies: *Methyläthylaminoaceton.*
„ 1604 Z. 12 v. o. statt: $C_7H_{13}OH$ lies: $C_7H_{13}ON$.
„ 1604 Z. 17 v. o. statt: $C_{13}H_{19}ON$ lies: $C_{14}H_{19}ON$.
„ 1609 Z. 34 v. o. statt: $C_{15}H_{14}O_4Br_2$ lies: $C_{15}H_{10}O_4Br_2$.
„ 1610 Z. 12 v. u. statt: $C_9H_{12}O_3Br_2$ lies: $C_{11}H_{12}O_3Br_2$.
„ 1617 Z. 19 v. u. statt: *Glykollyltropeïn* lies: *Glykolyltropeïn.*
„ 1620 Z. 14 v. o. statt: Andrenalon lies: Adrenalon.
„ 1625 Z. 8 v. o. statt: dialysieren lies: aktivieren.
„ 1625 Z. 19 v. o. statt: mehrmalige lies: nochmalige.
„ 1643 Z. 7 v. o. statt: *k* lies: wo *k*.
„ 1648 Z. 19 v. o. statt: $Pd^{II}[C_4H_9HN_2]_4Cl_2\cdot PdCl_2$ lies:
$Pd^{II}[C_4H_9NH_2]_4Cl_2\cdot PdCl_2$.
„ 1648 Z. 22 v. o. statt: $Pd^{II}[C_2H_5NH_2]Cl_2$ lies: $Pd^{II}[C_2H_5NH_2]_2Cl_2$.
„ 1648 Z. 24 v. o. statt: $Pd^{II}[C_3H_7NH_2]$ lies: $Pd^{II}[C_3H_7NH_2]_2$.
„ 1648 Z. 24 v. o. statt: *Pd*^{II}*-Dibropylamin-bromid* lies: *Pd*^{II}*-Dipropyl-*
aminbromid.
„ 1648 Z. 25 v. o. statt: $Pd^{II}[C_3H_7NH_2]J_2$ lies: $Pd^{II}[C_3H_7NH_2]_2J_2$.
„ 1648 Z. 26 v. o. statt: $Pd^{II}[C_4H_7NH_2]_2Cl_2$ lies: $Pd^{II}[C_4H_9NH_2]_2Cl_2$.
„ 1648 Z. 26 v. o. statt: $Pd^{II}[C_4H_7NH_2]_2Br_2$ lies: $Pd^{II}[C_4H_9NH_2]_2Br_2$.
„ 1648 Z. 27 v. o. statt: $Pd^{II}[C_4H_7NH_2]_2J_2$ lies: $Pd^{II}[C_4H_9NH_2]_2J_2$.
„ 1648 Z. 27 v. o. statt: $Pd^{II}[(CH_3)_2NH]_2Cl$ lies: $Pd^{II}[(CH_3)_2NH]_2Cl_2$.
„ 1659 Z. 18 v. o. statt: Asarylaldehydlsg. lies: Lsg. eines Gemisches
von Asarylaldehyd und Aceton.
„ 1683 Z. 19 v. o. statt: *Cinnamylchlorhydrat* lies: *Zimtsäurechlorid.*
„ 1683 Z. 21 v. o. statt: *Dimethylaminodimethyläthylcinnamylchlor-*
hydrat lies: *Dimethylaminodimethyläthylcinnamylcar-*
binolchlorhydrat.
„ 1746 Z. 25 v. o. statt: *Dibenzoyldiazomethon* lies: *Dibenzoyldiazo-*
methan.
„ 1820 Z. 6 v. u. statt: *Ditroaniline* lies: *Nitroaniline.*
„ 1920 Z. 15 v. o., rechte Spalte, statt: 1822 lies: 1820.
„ 1945 Z. 8 v. u., rechte Spalte, statt: 1820 lies: 1821.
„ 1946 Z. 2 v. o., rechte Spalte, statt: Diacetylpseudo- lies:
Diacylpseudo-
„ 1981 Z. 26 v. u., linke Spalte, statt: o-Benzolsulfosäure lies:
o-Phenolsulfosäure.
„ 2044 Z. 31 v. o., rechte Spalte, statt: 577 lies: 1792.
„ 2058 Z. 28 v. o., rechte Spalte, statt: Isotchiol lies: Isotachiol.

PERIODICAL